

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

550097

(43) 国際公開日  
2004 年 10 月 7 日 (07.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/085338 A1

- (51) 国際特許分類: C04B 35/01, C23C 4/10
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004010
- (22) 国際出願日: 2004 年 3 月 24 日 (24.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-085609 2003 年 3 月 26 日 (26.03.2003) JP  
特願2003-377119 2003 年 11 月 6 日 (06.11.2003) JP  
特願2004-061427 2004 年 3 月 4 日 (04.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱重工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 秋山 勝徳

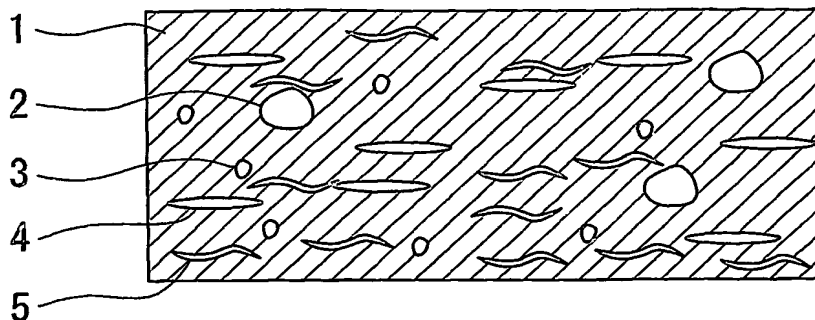
(AKIYAMA, Katsunori) [JP/JP]; 〒2368515 神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目 8 番地 1 三菱重工業株式会社先進技術研究センター内 Kanagawa (JP). 永野 一郎 (NAGANO, Ichiro) [JP/JP]; 〒2368515 神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目 8 番地 1 三菱重工業株式会社先進技術研究センター内 Kanagawa (JP). 志田 雅人 (SHIDA, Masato) [JP/JP]; 〒2368515 神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目 8 番地 1 三菱重工業株式会社先進技術研究センター内 Kanagawa (JP). 太田 悟志 (OTA, Satoshi) [JP/JP]; 〒2310812 神奈川県横浜市中区錦町 1 2 番地 菱日エンジニアリング株式会社内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 藤田 考晴, 外 (FUJITA, Takaharu et al.); 〒2200012 神奈川県横浜西区みなとみらい 3-3-1 三菱重工横浜ビル 2 4 F Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

[続葉有]

(54) Title: MATERIAL FOR THERMAL BARRIER COATING

(54) 発明の名称: 遮熱コーティング材料



(57) Abstract: A thermal barrier coating material, which comprises, as a main component, a composition having an orthorhombic or monoclinic structure (for example, a tabular perovskite structure represented by the empirical formula:  $A_2B_2O_7$ ) derived from a perovskite structure or a tetragonal layer structure having a c axis/a axis ratio of 3 or more (for example, a  $K_2NiF_4$  structure or a  $Sr_3Ti_2O_7$  structure and a  $Sr_4Ti_3O_{10}$  structure), a composition represented by the empirical formula:  $LaTaO_4$ , or a composition having an olivine type structure represented by the empirical formula:  $M_2SiO_4$  or  $(MM')_2SiO_4$  wherein M and M' are divalent metal elements. The thermal barrier coating material is novel, is free from problems of the phase transition and the like has a melting point higher than the temperature region for use, and has a thermal conductivity less than that of zirconia and a thermal expansion coefficient greater than that of zirconia.

(57) 要約: 相転移といった問題を抱えず、融点が使用温度域よりも高く、熱伝導率がジルコニアのそれよりも小さく、かつ熱膨張率がジルコニアのそれよりも大きい、新規の遮熱コーティング材料を提供する。遮熱コーティング材料は、ペロブスカイトから派生した斜方晶あるいは単斜晶構造 (例えば組成式  $A_2B_2O_7$  で表される板状ペロブスカイト構造)、あるいは c 軸/a 軸比が 3 以上である正方晶の層状構造 (例えば  $K_2NiF_4$  構造や  $Sr_3Ti_2O_7$  構造、 $Sr_4Ti_3O_{10}$  構造) を有する組成物、さらには組成式  $LaTaO_4$  で表される組成物、さらにまた、組成式  $M_2SiO_4$  もしくは  $(MM')_2SiO_4$  (ただし M、M' は 2 価の金属元素) で表されるオリビン型構造を有する組成物を主体として含む遮熱コーティング材料である。

WO 2004/085338 A1



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 遮熱コーティング材料

## 5 技術分野

本発明は、発電用ガスタービンの動翼、静翼、燃焼器、およびジェットエンジンなどの高温環境下で使用される機器部品に適用可能な遮熱コーティング材料に関する。

## 10 背景技術

ガスタービンやジェットエンジンなどの高効率化のために、その燃焼ガスは高温化の一途をたどっている。そのために金属製部品を高温（例えば1500℃級ガスタービンで翼表面温度は約1400℃）から保護するため、部品の表面には遮熱コーティング（Thermal Barrier Coating：TBC）が施されている。この遮熱コーティングの材料としては、希土類安定化ジルコニアをはじめとする低熱伝導性のセラミックスが用いられている（例えば、特開平8-074505号公報および特開平10-183013号公報参照）。上記遮熱コーティングは、金属製部品である基材上に減圧プラズマ溶射等で金属接合層を施した上に大気圧プラズマ溶射により施工される。

20 大気圧プラズマ溶射によって金属製部品上に施された遮熱コーティングは、緻密な組織ではなく内部に多数の気孔を有している。図1に遮熱コーティングの組織の模式図を示す。図1に示すように、遮熱コーティングの組織は、ジルコニア母材1中に径が数十 $\mu\text{m}$ におよぶ大気孔2、径が数 $\mu\text{m}$ 程度の小気孔3、幅の狭い線状の気孔4、5など、さまざまな形状の気孔が存在した構造となっている。

25 ジルコニア母材1自体が低熱伝導性のセラミックスであるのと同時に、内部に存在するこのような多数の気孔2～5によって材料の断熱性能が保たれており、基材である金属製部品の高温度環境下での使用が可能となっている。

遮熱コーティングも含め、高温構造材料として用いる際のジルコニアとは単一組成（ $\text{ZrO}_2$ ）ではなく、安定化剤として希土類酸化物等を数モル%添加した

状態（部分安定化ジルコニア）で用いられる。なぜならば安定化剤を添加していない純ジルコニア（ $ZrO_2$ ）では、

～1000℃      2370℃

単斜晶  $\longleftrightarrow$  正方晶  $\longleftrightarrow$  立方晶

- 5      といった2つの相転移があつて、そのまま単独では昇降温時に単斜晶、正方晶間の相転移に伴う急激な体積変化が生じ破壊してしまうため、高温構造材料として使用できないのである。そこで希土類酸化物等を数モル%添加し、使用温度域相である正方晶相を低温でも安定化させ、単斜晶相を生成させないようにする必要がある。安定化剤量を制御し、正方晶相を安定化させた部分安定化ジルコニア
- 10      であっても、高温長時間使用ならびに昇降温を繰り返す熱サイクル時に次第に単斜晶相が析出するという報告もあり、ジルコニアを遮熱コーティングとして使用する際の重要な問題点となっている。

- ジルコニアに代わる遮熱コーティング材料として、 $La_2Zr_2O_7$ をはじめとする立方晶パイロクロア型構造の材料を適用するという報告（特開平10-21
- 15      2108号公報、ヨーロッパ特許第0848077号、米国特許第6117560号参照）もある。係る文献では、 $La_2Zr_2O_7$ は、熱伝導率がジルコニアのそれよりも小さいこと、また酸素透過性がジルコニアのそれに比べて小さいことにより、遮熱コーティング材料として好適であるとされている。しかしながら $La_2Zr_2O_7$ の熱膨張率はジルコニアのそれよりも小さいため、実際には基材となる金属製部品との間に引っ張り応力が残留するであろうという問題を抱えている。
- 20

#### 発明の開示

- このように、ジルコニア系遮熱コーティング材料には相の安定性確保が不可欠
- 25      である。また遮熱コーティングとして用いる材料には、融点が高く、熱伝導率が極力小さく、また基材となる金属製部品との間に引っ張り応力を生じさせないように熱膨張率はできる限り金属製部品のそれに近いことが求められる。

    本発明は、上記課題を解決するために成されたものであつて、相転移といった問題を抱えず、融点が使用温度域よりも高く、熱伝導率がジルコニアのそれより

も小さく、かつ熱膨張率がジルコニアのそれよりも大きい、新規の遮熱コーティング材料を提供することを目的としている。

上述したように、使用温度よりも高い融点を持ち、熱伝導率が小さく、熱膨張率の大きい材料を、ジルコニアに代わる新規の遮熱コーティング材料として提供すべく、本発明者らは第一原理計算を用いて材料の探索を行った。前記「第一原理計算」は、量子力学の基礎方程式を解く条件を変えることにより、ナノメートルスケールでの種々の物性値を得る方法である。

そして本発明者らが、使用温度である  $1400^{\circ}\text{C}$  よりも高い融点を持ち、できるだけ熱伝導率が小さく、できるだけ熱膨張率が大きいという条件で計算した結果、ペロブスカイトから派生した斜方晶あるいは単斜晶構造（例えば組成式  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  で表される板状ペロブスカイト構造）、あるいは  $c$  軸/ $a$  軸比が 3 以上である正方晶の層状構造（例えば  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  構造や  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  構造、 $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  構造）のもの、さらには組成式  $\text{LaTaO}_4$  で表されるものにおいて前記要求を満たし得ることを見出した。それらの材料はホタル石型構造を持つジルコニア系材料や立方晶パイロクロア系材料に比べ結晶構造が複雑であることから低熱伝導性を示すことが期待でき、また一軸方向に長いことから高熱膨張性を示すことが期待でき、新規の遮熱コーティング材料として適していると考えられる。

前記組成式  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  で表されるペロブスカイトから派生した構造を有する本発明の遮熱コーティング材料においては、前記構成元素 A は、 $\text{La}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Sr}$  のいずれかより選択され、前記構成元素 B が  $\text{Ti}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$  のいずれかより選択されることが好ましい。これらの元素を用いることで、ジルコニアに比して熱膨張率が大きく、かつ熱伝導率が小さい、遮熱コーティング膜を形成するのに好適な材料が得られることが本発明者らにより確認されている。

また、前記  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  構造を有し、組成式  $\text{X}_2\text{YO}_4$  で表される本発明の遮熱コーティング材料において、前記構成元素 X は、 $\text{La}$  又は  $\text{Sr}$  とされ、構成元素 Y は、 $\text{Ni}$  又は  $\text{Ti}$  とされることが好ましい。これらの元素を用いることで、ジルコニアに比して熱膨張率が大きく、かつ熱伝導率が小さい、遮熱コーティング膜を形成するのに好適な材料が得られることが本発明者らにより確認されてい

る。

上記に挙げた遮熱コーティング材料は、それだけで十分に高熱膨張性、低熱伝導性を発揮するが、これらの組成物から選ばれる2種類以上の組成物を複合化したとしても、その高熱膨張性、低熱伝導性を損なわないであろうことは容易に推定でき、遮熱コーティング材料として十分適していると考えられる。あるいは、上記遮熱コーティング材料、あるいはそれらを複合化した材料に、他の元素を添加したとしても、結晶構造を損なわない程度であれば、その高熱膨張性、低熱伝導性を損なわないであろうことは容易に推定できる。

また別途調査・研究を行った結果、本発明者らは組成式 $M_2SiO_4$ もしくは $(MM')_2SiO_4$ （ただしM、M'は2価の金属元素）で表されるオリビン型構造をもった材料が、使用温度よりも高い融点を持ち、熱伝導率が小さく、熱膨張率が大きいという条件に合致することを見出した。特に前記構成元素Mが、Mg又はNiであり、前記構成元素M'がCa, Co, Ni, Fe, Mnから選ばれる金属元素であるのが望ましい。これらの金属元素は、その多くが天然に安定に存在する橄欖石群の鉱物である。また特に、上記金属元素のうちでも、Mg、Caは希土類に比べ価格も安価である。

さらに $M_2SiO_4$ は密度がジルコニアのそれにくらべ1/2～5/6程度であるため、遮熱コーティング膜として施工した際の総重量の軽減が図れ、ガスタービン等の効率に好影響を及ぼすことが期待でき、実用的にも適っている。

さらに本発明において計算ならびに調査・研究によって導き出したこれらの材料は、それだけで十分に高熱膨張性、低熱伝導性を発揮するが、現用のジルコニア系材料と複合化して用いても、後述の実施例中で説明する複合化の式に従えば、その高熱膨張性、低熱伝導性を損なわないであろうことは容易に推定でき、ジルコニア系材料と複合化した場合でも遮熱コーティング材料として十分適していると考えられる。

また本発明者らは、先に記載した遮熱コーティングとして好適な材料としての条件を満たす組成物の探索をさらに行った結果、アルカリ土類金属もしくは希土類元素と、Nbとからなる酸化物を主体として含む材料、及び組成式 $LaTaO_4$ で表される組成物のLaを、Al, V, Cr, Fe, Ga, Y, Rh, In,

Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luから選ばれる金属元素で置換してなる組成物を主体として含む材料、並びに、アルカリ土類金属とTaとからなる酸化物を主体として含む材料において前記要求を満たし得ることを知見した。

5 上記アルカリ土類金属もしくは希土類元素とNbとからなる酸化物としては、 $Sr_4Nb_2O_9$ 、 $Sr_5Nb_4O_{15}$ 、 $Ca_2Nb_2O_7$ 、 $YNbO_4$ 、 $LaNbO_4$ から選ばれる酸化物が好ましいことを確認した。また上記アルカリ土類金属とTaとからなる酸化物としては、 $Ca_4Ta_2O_9$ 、又は $BaTa_2O_6$ が好ましいことを確認した。

10 またさらに、本発明者らは、先に記載の前記組成式 $X_2YO_4$ で表される組成物を含む遮熱コーティング材料においては、前記構成元素Xが、Pr, Nd, Euのいずれかであり、前記構成元素Yが、Niであることが好ましいことを確認した。

上記した本発明に係る遮熱コーティング材料を構成し得る組成物は、互いに、  
15 あるいはジルコニア系材料と複合化して用いることができる。すなわち、アルカリ土類金属もしくは希土類元素とNbとからなる酸化物、組成式 $LaTaO_4$ で表される組成物のLaを他の金属元素で置換した組成物、及び $Ca_4Ta_2O_9$ 、 $BaTa_2O_6$ （アルカリ土類金属とTaとからなる酸化物）は、互いに複合化して用いることが可能であり、また公知のジルコニア系材料と複合化して用いる  
20 こともできる。そして、これらのセラミック組成物は、先に記載した組成式 $A_2B_2O_7$ （但し、前記構成元素Aは、La, Nd, Srから選ばれる元素であり、前記構成元素Bが、Ti, Si, Nb, Taから選ばれる元素である）で表される組成物、組成式 $X_2YO_4$ で表される $K_2NiF_4$ 構造を有し、前記構成元素XがLa又はSrであり、構成元素YがNi又はTiである組成物、組成式  
25  $Sr_3Ti_2O_7$ 又は $Sr_4Ti_3O_{10}$ で表される組成物、及び組成式 $LaTaO_4$ で表される組成物と複合化しても、遮熱コーティング材料として好適に用いることができる。

一方、先に記述したSr-Nb系複合酸化物である $Sr_2Nb_2O_7$ 、および $Sr_4Nb_2O_9$ は、そのNbサイトをTiやZrで置換固溶することによって、さ

らに低熱伝導化を図ることができる。すなわち、前記酸化物としては、 $\text{Sr}_2\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$  ( $0 < x \leq 2$ )、又は $\text{Sr}_2\text{Nb}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$  ( $0 < x \leq 2$ )、もしくは $\text{Sr}_4\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_9$  ( $0 < x \leq 2$ )、又は $\text{Sr}_4\text{Nb}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_9$  ( $0 < x \leq 2$ )で示される酸化物であってもよい。

- 5      これはNbの最も安定な電子状態である5価の一部を4価で置き換えることになるので酸素欠陥が生成し、結晶構造がさらに複雑な状態になるので、フォノン散乱をより抑制し、熱の伝達を妨げるためである。しかし、4価の電子状態を持つ元素は他にも多く存在するが、その他の元素では4価の時のイオン半径が適当ではないために、 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、および $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ の構造を保持することができない。従って、Nbサイトを置換固溶する元素としてはTiやZrが選択される。

さらに、 $\text{SrYb}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Sr}_4\text{Yb}_2\text{O}_9$ や、 $\text{Ca}_{11}\text{Nb}_4\text{O}_{21}$ 、 $\text{La}_3\text{NbO}_7$ 、 $\text{DyNbO}_4$ は、これまでに説明した結晶構造と類似の構造を保持するために低熱伝導率となり、遮熱コーティング材料として好適に用いることができる。

- 15      また、Sr-Nb系複合酸化物と同様に、 $\text{BaTa}_2\text{O}_6$ はそのTaサイトをTiやZrで置換固溶することによって、さらに低熱伝導化を図ることができる。すなわち、 $\text{BaTa}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ 、又は $\text{BaTa}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_6$  ( $0 < x \leq 2$ )で示される酸化物とすることができる。

- 20      この場合、Nbの最も安定な電子状態である5価の一部を4価で置き換えることになるので酸素欠陥が生成し、結晶構造がさらに複雑な状態になるので、フォノン散乱をより抑制し、熱の伝達を妨げるためである。しかし、4価の電子状態を持つ元素は他にも多く存在するが、その他の元素では4価の時のイオン半径が適当ではないために、 $\text{BaTa}_2\text{O}_6$ の構造を保持することができない。従って、Taサイトを置換固溶する元素としてはTiやZrが選択される。

- 25      また、上記Ba-Ta系複合酸化物と同様に、 $\text{LaNiO}_4$ はそのLaサイトをCaで置換固溶することによって、さらに低熱伝導化を図ることができる。すなわち、 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_4$  ( $0 < x \leq 2$ )で示される酸化物とすることができる。

この場合、Laの最も安定な電子状態である3価の一部を2価で置き換えるこ



とになるので酸素欠陥が生成し、結晶構造がさらに複雑な状態になるので、フォノン散乱をより抑制し、熱の伝達を妨げるためである。しかし、2価の電子状態を持つ元素は他にも多く存在するが、その他の元素では2価の時のイオン半径が適当ではないために、 $\text{LaNiO}_4$ の構造を保持することができない。従って、

5  $\text{La}$ サイトを置換固溶する元素としては $\text{Ca}$ が選択される。

またさらに、本発明の遮熱コーティング材料は、タングステン酸化物を含む複合酸化物を主体としてなるものとすることができる。すなわち、組成式 $\text{J}_6\text{WO}_{12}$ 、 $\text{J}_2\text{WO}_6$ （但し、前記構成元素 $\text{J}$ は、希土類元素から選ばれる元素である。）で表される組成物を主体として含むものとすることができる。

10 上記した本発明に係る遮熱コーティング材料を構成し得る組成物は、互いに、あるいはジルコニア系材料と複合化して用いることができる。すなわち、 $\text{Sr-Nb}$ 系複合酸化物である $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、および $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ において、その $\text{Nb}$ サイトを $\text{Ti}$ や $\text{Zr}$ で置換固溶したもの、および $\text{SrYb}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Sr}_4\text{Yb}_2\text{O}_9$ や、 $\text{Ca}_{11}\text{Nb}_4\text{O}_{21}$ 、 $\text{La}_3\text{NbO}_7$ 、 $\text{DyNbO}_4$ 、および $\text{BaTa}_2\text{O}_6$   
15 はその $\text{Ta}$ サイトを $\text{Ti}$ や $\text{Zr}$ で置換固溶したもの、および $\text{LaNiO}_4$ はその $\text{La}$ サイトを $\text{Ca}$ で置換固溶したものと複合化しても、遮熱コーティング材料として好適に用いることができる。

次に、本発明の耐熱部材は、先に記載の本発明の遮熱コーティング材料を用いた遮熱コーティング膜を基材上に形成したことを特徴としている。この構成によれば、現用のジルコニアに比して、高い熱膨張率と、低い熱伝導率を示す、本発明の遮熱コーティング材料で構成された被膜を有することで、優れた耐熱性を奏するとともに、温度サイクル時の被膜の耐剥離性にも優れ、長時間の使用に耐える耐熱部材を提供することができる。

本発明によれば、組成式 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ で表される組成物（特に構成元素 $\text{A}=\text{La}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Sr}$ であり構成元素 $\text{B}=\text{Ti}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$ である組成物）、また組成式 $\text{X}_2\text{YO}_4$ で表される $\text{K}_2\text{NiF}_4$ 構造を有する組成物（特に構成元素 $\text{X}=\text{La}$ 、 $\text{Sr}$ であり、構成元素 $\text{Y}=\text{Ni}$ 、 $\text{Ti}$ である組成物）、また $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 、あるいは $\text{LaTaO}_4$ で表される組成物、さらにこれらの組成物を2種類あるいはそれ以上複合した組成物を主体として含んでいるこ

とで、現用のジルコニアにくらべ、高熱膨張率かつ低熱伝導率を示す、遮熱コーティング膜に用いて好適な材料を提供することができる。

また本発明によれば、組成式 $M_2SiO_4$ あるいは $(MM')_2SiO_4$ で表されるオリビン型構造をもった組成物（特に、構成元素 $M=Mg, Ni$ 、ならびに  
5 構成元素 $M'=Ca, Co, Ni, Fe, Mn$ である組成物）を主体として含んでいることで、現用のジルコニアにくらべ高熱膨張率かつ低熱伝導率を示し、さらに軽量であり、安価な遮熱コーティング材料を提供することができる。

また本発明によれば、アルカリ土類金属もしくは希土類元素と、Nbとからなる酸化物、または、組成式 $LaTaO_4$ で表される組成物のLaを、Al, V,  
10 Cr, Fe, Ga, Y, Rh, In, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luから選ばれる金属元素で置換してなる組成物、あるいは、アルカリ土類金属とTaとからなる酸化物を含むものとすることで、現用のジルコニアに比べ高熱膨張率かつ低熱伝導率を示す遮熱コーティング材料を提供することができる。

15 さらに本発明によれば、上述したセラミック組成物を相互に、あるいは公知のジルコニア系材料と複合化した材料を含む構成とすることで、上記熱膨張率及び熱伝導率がさらに適切な範囲に制御された遮熱コーティング材料を提供することができる。

## 20 図面の簡単な説明

図1は、遮熱コーティングの組織の模式図である。

図2は、 $MgO-SiO_2$ 系の状態図である。

図3は、 $FeO-SiO_2$ 系の状態図である。

図4は、 $MnO-SiO_2$ 系の状態図である。

25 図5は、 $NiO-SiO_2$ 系の状態図である。

図6は、 $CoO-SiO_2$ 系の状態図である。

図7は、 $FeO-MgO-SiO_2$ 系の状態図である。

図8は、 $CaO-MgO-SiO_2$ 系の状態図である。

図9は、 $FeO-MnO-SiO_2$ 系の状態図である。

図10は、 $\text{MgO}-\text{MnO}-\text{SiO}_2$ 系の状態図である。

図11は、 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4-\text{Ni}_2\text{SiO}_4$ 系の状態図である。

### 発明を実施するための最良の形態

5 以下に本発明の実施の形態を、図表を参照しながら説明する。

#### [実施例1]

量子力学の基礎方程式を解く条件を変えることにより、ナノメートルスケールでの種々の物性値が得られる事が知られている。この手法は、実験結果を計算のパラメーターとして一切用いないという、非経験的な計算を行い、求める情報を  
10 得るという研究手法であり、「第一原理計算」と呼ばれている。本発明においては、この第一原理計算を、結晶構造から熱膨張率 $\alpha$ と熱伝導率 $\lambda$ とを推定するために用いた。

(出典：“<http://www.nistep.go.jp/achiev/ftx/jpn/stfc/stt009j/feature3.html#4-0>”，「科学技術動向」 2001年12月号，文部科学省 科学技術政策  
15 研究所 科学技術動向研究センター)

まず、本発明者らは、第一原理計算により、結晶構造から推定される熱膨張率 $\alpha$ 、及び熱伝導率 $\lambda$ について検討し、組成式 $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ， $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ， $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ， $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ， $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ， $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ， $\text{La}_2\text{Ni}$   
20  $\text{O}_4$ ， $\text{LaTaO}_4$ で表される組成物を選定した。

そして、それぞれの構成元素の酸化物または炭酸塩を出発原料に選び、所定比となるように秤量し、ボールミルを用いて固相混合した。混合粉を乾燥した後、 $1200^\circ\text{C}$ で仮焼した。得られた仮焼粉を粉末X線回折により同定したところ、未反応原料成分は残っておらず、すべての試料で単相になっていることが確認さ  
25 れた。

次いで、上記各試料を $1400^\circ\text{C}$ で焼成し、その焼結体から $4\times 4\times 15\text{ mm}$ の棒状試料を切出して、熱膨張率を測定した。 $1000^\circ\text{C}$ における熱膨張率の値を表1に示す。なお比較材として3YSZ ( $3\text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ ：イットリア部分安定化ジルコニア)の熱膨張率の値も表中に記載した。

表 1

材料名	熱膨張率 [ $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ]
3 Y S Z (比較材)	9.92
$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	10.01
$\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	7.97
$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	9.60
$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	10.77
$\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$	7.93
$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$	11.99
$\text{La}_2\text{NiO}_4$	13.98
$\text{LaTaO}_4$	5.33

作製した試料のうち、 $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_2\text{NiO}_4$ において熱膨張率が3 Y S Zのそれよりも大きな値を示している。  
 このことは、これらの材料を遮熱コーティングとして使用した場合、下地の金属製部品との間に引っ張り応力を生じる可能性が現用のジルコニアよりも小さいと  
 いうことを示唆している。

次に、 $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_2\text{NiO}_4$ 、 $\text{LaTaO}_4$ について、 $1400^{\circ}\text{C}$ で焼成し、その焼結体から直径 $10\text{mm}\phi$ 、厚さ $1\text{mm}$ の円盤状試料を切出し、レーザーフラッシュ法により、熱伝導率を測定した。室温における熱伝導率の値を表2に示す。なお比較材として3 Y S Zの熱伝導率の値( $1000^{\circ}\text{C}$ 、文献値)も表中に記載した。

表 2

材料名	熱伝導率 [W/mK]
3 Y S Z (比較材)	2. 2 (1 0 0 0℃、文献値)
N d <sub>2</sub> T i <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2. 5 7
L a <sub>2</sub> S i <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1. 6 8
L a <sub>2</sub> T i <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2. 2 8
S r <sub>2</sub> N b <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1. 7 4
S r <sub>2</sub> T a <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2. 9 9
S r <sub>3</sub> T i <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	5. 6 4
L a <sub>2</sub> N i O <sub>4</sub>	2. 6 6
L a T a O <sub>4</sub>	2. 1 1

材料の熱伝導率 $\lambda$ と比熱 $C$ 、熱伝達媒体（フォノン）の平均自由行程 $L$ 、その運動速度 $v$ との間には、下記に示す（1）式の関係がある。フォノンの平均自由行程 $L$ は絶対温度 $T$ と逆比例する（ $L \propto (1/T)$ ）ため、セラミックスの場合、（1）式は、下記（2）式（ただし $A$ は比例定数）のように表され、温度上昇とともに熱伝導率は減少する傾向を示す。

$$\lambda \propto C \cdot L \cdot v \quad \dots (1)$$

$$\lambda = A \cdot (C \cdot L \cdot v) / T \quad \dots (2)$$

表 2 に掲げた  $N d _ { 2 } T i _ { 2 } O _ { 7 }$  ,  $L a _ { 2 } S i _ { 2 } O _ { 7 }$  ,  $L a _ { 2 } T i _ { 2 } O _ { 7 }$  ,  $S r _ { 2 } N b _ { 2 } O _ { 7 }$  ,  $S r _ { 2 } T a _ { 2 } O _ { 7 }$  ,  $S r _ { 3 } T i _ { 2 } O _ { 7 }$  ,  $L a _ { 2 } N i O _ { 4 }$  の熱伝導率は室温（ $\sim 300 K$ ）で測定した値である。（2）式によれば、これらの材料の  $1000^{\circ}C$ （ $1273 K$ ）における熱伝導率は室温時の値の約  $1/4$  になることが推定できる。その  $1000^{\circ}C$  における推定熱伝導率値を表 3 に示す。

表 3 に示すように、これらの材料の  $1000^{\circ}C$  における熱伝導率はいずれもジルコニアのそれよりも小さいと推定でき、遮熱コーティング材料として適していると考えられる。

表 3

材料名	1000℃における推定熱伝導率 [W/mK]
3YSZ (比較材)	2.2 (1000℃、文献値)
$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	0.643
$\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	0.420
$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	0.570
$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	0.435
$\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$	0.748
$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$	1.41
$\text{La}_2\text{NiO}_4$	0.665
$\text{LaTaO}_4$	0.528

## [実施例 2]

本実施例では、上記実施例 1 で熱膨張率、熱伝導率を測定した材料の複合化を  
5 検討した。

実施例 1 によれば  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  および  $\text{LaTaO}_4$  は、そのままでは熱膨張率がジルコニアのそれよりも小さいため、遮  
熱コーティング材料として用いた場合に引っ張り応力が生じるおそれがある。そ  
こで、これらの材料の低熱伝導性を維持したまま高熱膨張率化を図るため、表 1  
10 に掲げた他の高熱膨張率材料との複合化を検討した。

熱膨張率差の大きい 2 種類のセラミックスを複合化する際に、その複合材の熱  
膨張率 ( $\alpha_c$ ) は Turner の式と呼ばれる以下の (3) 式で表される。(3) 式  
中、 $\alpha$  は熱膨張率、 $K$  は体積弾性率、 $V$  は体積分率、添え字  $m$  はマトリクス、添  
え字  $p$  は添加する相である。

$$15 \quad \alpha_c = (\alpha_p V_p K_p + \alpha_m V_m K_m) / (V_p K_p + V_m K_m) \quad \dots (3)$$

また複合材の熱伝導率 ( $\lambda_c$ ) は Maxwell-Eucken の式と呼ばれる以下の (4)  
式で表される。(4) 式中、 $\lambda$  は熱伝導率、 $V$  は体積分率、添え字  $m$  はマトリク  
ス、添え字  $p$  は添加する相である。

$$20 \quad \lambda_c = \lambda_m \{ 1 + 2 V_p (1 - \lambda_m / \lambda_p) / (2 \lambda_m / \lambda_p + 1) \} / \{ 1 - V_p (1 - \lambda_m / \lambda_p) / (\lambda_m / \lambda_p + 1) \} \quad \dots (4)$$

いま例えば表 1、2 中に示した低熱膨張性 (低熱伝導性) 材料  $\text{LaTaO}_4$

( $\alpha = 5.33$ 、 $\lambda = 2.11$ )を高熱膨張性(高熱伝導性)材料である $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ( $\alpha = 11.99$ 、 $\lambda = 5.64$ )に複合化させるとする。すなわち $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ をマトリクス、 $\text{LaTaO}_4$ を添加する相とする。 $\text{LaTaO}_4$ を10vol%添加することになると $V_p = 0.1$ 、また $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ および $\text{LaTaO}_4$ の体積弾性率はそれぞれ $K_m = 146.7$ 、 $K_p = 213.6$ である。

これらの数値を(3)式、(4)式に代入すると、

$$(3) \text{ 式より } \alpha_c = 11.06$$

$$(4) \text{ 式より } \lambda_c = 5.11$$

となる。 $\lambda_c = 5.11$ は室温熱伝導率であるから、 $1000^\circ\text{C}$ における熱伝導率は約 $1/4$ になると推定すると $\lambda = 1.28$ となる。これは熱膨張率、熱伝導率とも現用のジルコニア系材料のそれらにくらべて遮熱コーティングとして有利な値である。

このように2種類の材料を複合化させることにより、熱膨張率、熱伝導率とも両者の間を取ることができ、その値は体積分率を適正に定めることにより制御できることが分かる。そしてここでは、例として $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ と $\text{LaTaO}_4$ を複合化する場合を計算したが、表中に掲げた他の材料についても同様の検討を行うことにより熱膨張率、熱伝導率を制御できることは容易に推定できる。

従って、表1および2に掲げた材料を2種類あるいはそれ以上複合化させた材料も、遮熱コーティング材料として十分適していると考えられる。

### [実施例3]

$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ は、絶縁材料としてIC基板やパッケージ等の電子・電気機器に使用されているが、遮熱コーティングをはじめとする高温構造材料に使用された例はない。本発明者らは $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ のもつ高熱膨張性および低熱伝導性に着目し、遮熱コーティングへの適用を考え、まず $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ならびにその類似化合物について調査した。

$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ は鉱物名Forsteriteと呼ばれ、斜方晶、空間群Pmnbで分類される $\text{M}_2\text{SiO}_4$ (Mは2価の金属元素)のオリビン型構造をとる材料に属する。このような斜方晶、空間群Pmnbで分類されるオリビン型構造をとる材料には、他

に  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (鉱物名Fayalite)、 $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  (鉱物名Tephroite)、 $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  (鉱物名Liebenbergite)、 $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  等がある。

上記組成式中Mで表されている2価の金属元素は特に1種類である必要はなく、 $(\text{M}, \text{M}')_2\text{SiO}_4$ の形、例えば  $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$  (鉱物名Olivine)、 $(\text{Ca}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$  (鉱物名Monticellite)、 $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$  (鉱物名Knebelite)、 $(\text{Ca}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$  (鉱物名Glaucochroite)、 $(\text{Ca}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$  (鉱物名Kirschsteinite) 等の材料も存在する。この2価の金属元素の部分は  $(\text{M}, \text{M}')_2$  でという形で示されるように、MとM'が必ずしも1:1の比をとるとは限らず、任意の比を取ることができる。

- 10 これらの  $\text{M}_2\text{SiO}_4$  あるいは  $(\text{M}, \text{M}')_2\text{SiO}_4$  で表される材料について熱的安定性を調べた。各材料の状態図を、図2から図11に示す。またそれぞれの状態図から読み取れる融点(または分解温度)を表4に示す。尚、図2から図11の各状態図の出典については、表9に記載している。

15 表4

材料名	融点 (または分解温度) [°C]
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	1890
$\text{Fe}_2\text{SiO}_4$	1205
$\text{Mn}_2\text{SiO}_4$	1345
$\text{Ni}_2\text{SiO}_4$	1545
$\text{Co}_2\text{SiO}_4$	1420
$(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$	1205~1890
$(\text{Ca}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$	1430~1490
$(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$	1205~1250
$(\text{Mg}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$	1345~1890
$(\text{Mg}, \text{Ni})_2\text{SiO}_4$	1630~1890
$\text{CaMnSiO}_4$	1355
$\text{CaFeSiO}_4$	1230

遮熱コーティングとして使用することを考えると、これらのうち融点が1400°Cよりも低い  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ 、 $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Ca}$



$\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{CaFeSiO}_4$ は、明らかに不適切である。しかしながら例えば  $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$  の場合で分かるように、高融点の  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  と低融点の  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  を複合化させることにより、その中間の融点をもった  $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$  を作ることが可能である。そしてその融点を  $\text{Fe}$  と  $\text{Mg}$  の比率で制御できることは図7の  $\text{FeO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$  系状態図から読み取れる。従って、 $\text{Fe}$  と  $\text{Mg}$  の場合以外でも  $(\text{M}, \text{M}')_2\text{SiO}_4$  の  $\text{M}$  と  $\text{M}'$  の元素の組み合わせならびにその比率により所望の融点をもった材料を得ることが可能となることは容易に推測できる。

そこで、組成式  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ 、 $(\text{Ca}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$ 、 $(\text{Mg}, \text{Co})_2\text{SiO}_4$ 、 $(\text{Mg}, \text{Ni})_2\text{SiO}_4$ 、 $(\text{Ni}, \text{Co})_2\text{SiO}_4$  で表される組成物について、各構成元素の酸化物粉体を所定比となるように秤量し、ボールミルを用いて固相混合した後、乾燥させて  $1200^\circ\text{C}$  で仮焼することにより、仮焼粉を作製した。それらの仮焼粉を粉末X線回折にて同定したところ、 $\text{SiO}_2$  等の未反応原料成分は残っておらず、すべての試料で単相になっていることが確認された。

表4で掲げた材料についてその理論密度を表5に示す。ただしそれらの材料のうち融点が  $1400^\circ\text{C}$  よりも低いため遮熱コーティングとしての使用が不適切であるものは省略した。また上記で作製した  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ 、 $(\text{Ca}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$ 、 $(\text{Mg}, \text{Co})_2\text{SiO}_4$ 、 $(\text{Mg}, \text{Ni})_2\text{SiO}_4$ 、 $(\text{Ni}, \text{Co})_2\text{SiO}_4$  の各仮焼粉について  $1400^\circ\text{C}$  で焼成し、その焼結体の密度を測定した結果も表5に記載する。ただし、これらのうち  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  は焼結体の一部が熔融してしまったため測定から除外した。さらに比較材として  $3\text{YSZ}$  ( $3\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$  : イットリア部分安定化ジルコニア) の密度の値も表中に記載した。

表 5

材料名	理論密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	測定密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	相対密度 [%]
3 Y S Z (比較材)	~6.00	5.844	~97.4
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	3.222	2.538	78.22
Ni <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	4.923	4.040	82.06
Co <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	4.708	—	—
(Ca, Mg) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	3.057	2.374	89.43
(Mg, Co) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	~3.97	3.722	~93.8
(Mg, Ni) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	~4.07	3.088	~75.9
(Ni, Co) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	~4.82	4.249	~88.2

比較材として提示した 3 Y S Z の相対密度が約 97% であり、ほとんど緻密体になっているのに比べ、他の材料では相対密度が 75~94% と低い値を示した。これは Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> および (MM')<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 系の材料がジルコニアに比べると全般的に難焼結性であると推定できる。遮熱コーティングとして金属部品に溶射された場合、その組織は図 1 で示したように多数の気孔をもった状態となる。そしてそのような多数の気孔の存在により、材料の断熱性能が保てるのであるから、現用のジルコニアに比べ緻密になりにくいと思われるこれら Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> および (MM')<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> のオリビン型構造をもった材料は、遮熱コーティングとして適していると考えられる。

またいずれの材料も理論密度がジルコニアのその 1/2~5/6 程度であるため、遮熱コーティングとして施工した際に重量の軽減が図れ、ガスタービン等の効率に好影響を及ぼすことが期待できるため、そのような点でもこれらの材料は実用的に適していると考えられる。

#### [実施例 4]

次に、組成式 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、(Ca, Mg)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、(Mg, Co)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、(Mg, Ni)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、(Ni, Co)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> で表される組成物を、1400℃で焼成して作製し、得られた各焼結体から 4×4×15mm の棒状試料を切出して、熱膨張率を測定した。1000℃における

熱膨張率の値を表 6 に示す。なお比較材として 3 Y S Z の熱膨張率の値も表中に記載した。

表 6

材料名	熱膨張率 [ $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ]
3 Y S Z (比較材)	9.92
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	11.59
$\text{Ni}_2\text{SiO}_4$	12.59
$(\text{Ca}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$	11.89
$(\text{Mg}, \text{Co})_2\text{SiO}_4$	11.40
$(\text{Mg}, \text{Ni})_2\text{SiO}_4$	10.97
$(\text{Ni}, \text{Co})_2\text{SiO}_4$	10.42

5

表 6 に示すように、作製したいずれの試料も熱膨張率は 3 Y S Z のそれよりも大きな値を示している。これは遮熱コーティングとして使用した際、下地の金属製部品との間に引っ張り応力を生じる可能性が現用のジルコニアよりも小さいということを示唆している。したがってこの点でもこれら  $\text{M}_2\text{SiO}_4$  および (M

10

$\text{M}'$ )  $_2\text{SiO}_4$  のオリビン型構造をもった材料は遮熱コーティングとして適していると考えられる。

次に、組成式  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$ 、 $(\text{Ca}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$ 、 $(\text{Mg}, \text{Co})_2\text{SiO}_4$  で表される組成物を  $1400^{\circ}\text{C}$  で焼成して作製し、得られた各焼結体から直径  $10\text{ mm } \phi$ 、厚さ  $1\text{ mm}$  の円盤状試料を切出し、レーザーフラッシュ法により、熱伝導率を測定した。室温における熱伝導率の値を表 7 に示す。なお比較材として 3 Y S Z の熱伝導率の値 ( $1000^{\circ}\text{C}$ 、文献値) も表中に記載した。

15

表 7

材料名	熱伝導率 [W/mK]
3Y5Z (比較材)	2.2 (1000℃、文献値)
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	4.00
Ni <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	8.52
(Ca, Mg) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	3.85
(Mg, Co) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	3.29

先の実施例 1 の中で述べたのと同様の考察を行うと、表 7 に掲げた Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、(Ca, Mg)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、(Mg, Co)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> の室温 (～300K) で測定した熱伝導率値に対し、1000℃ (1273K) における熱伝導率はそれら室温時の値の約 1/4 になることが推定できる。1000℃における推定熱伝導率値を表 8 に示す。

表 8

材料名	1000℃における推定熱伝導率 [W/mK]
3Y5Z (比較材)	2.2 (1000℃、文献値)
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	1.00
Ni <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	2.13
(Ca, Mg) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	0.963
(Mg, Co) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	0.823

表 8 に示すように、これらの材料の 1000℃における熱伝導率はいずれもジルコニアのそれよりも小さいと推定でき、遮熱コーティングとして十分適していると考えられる。

表 9

出版元：AMERICAN CERAMIC SOCIETY
書籍名：“PHASE DIAGRAMS FOR CERAMISTS” vol. 1～6
編者：Ernst M. Levin, Carl R. Robbins, Howard F. McMurdie
出版年：Vol. 1 1964年
Vol. 2 1969年

図番	組成式	刊番	ページ	参照図
図 2	MgO-SiO <sub>2</sub> 系	Vol. 1	112ページ	Fig. 266
図 3	Fe-Si-O系	Vol. 1	59ページ	Fig. 80
図 4	Mn-Si-O系	Vol. 1	65ページ	Fig. 101
図 5	NiO-SiO <sub>2</sub> 系	Vol. 2	90ページ	Fig. 2324
図 6	Co-Si-O系	Vol. 2	23ページ	Fig. 2120
図 7	FeO-MgO-SiO <sub>2</sub> 系	Vol. 1	236ページ	Fig. 682
図 8	CaO-MgO-SiO <sub>2</sub> 系	Vol. 1	210ページ	Fig. 598
図 9	FeO-MnO-SiO <sub>2</sub> 系	Vol. 1	239ページ	Fig. 689
図 10	MgO-MnO-SiO <sub>2</sub> 系	Vol. 1	242ページ	Fig. 699
図 11	MgO-NiO-SiO <sub>2</sub> 系	Vol. 1	243ページ	Fig. 702

## 〔実施例 5〕

本例では、先の実施例 1 中で、熱膨張率がジルコニアのそれよりも大きく、また熱伝導率がジルコニアのそれよりも小さいと推定できるため、遮熱コーティング材料として適していると述べた  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  を基に、その他の Nb を含む酸

10 化物について同様に熱膨張率  $\alpha$ 、熱伝導率  $\lambda$  の検討を行った。また同じく実施例 1 中で述べた  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  を基に、La の代わりに他の希土類元素、例えば Pr, Nd, Eu 等の La と同じく 3 価をとる希土類元素を置換した酸化物、さら

15 に実施例 1 中で述べた  $\text{LaTaO}_4$  を基に La の代わりに他の 3 価の金属元素、例えば Al, V, Cr, Fe, Ga, Y, Rh, In, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu を置換した酸化物、およびその他の Ta を含む酸化物について同様に熱膨張率  $\alpha$ 、熱伝導率  $\lambda$  の検討を行った。

ここで選定した材料は、Sr と Nb の比を変えた  $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ 、Sr に代わり同じアルカリ土類金属系である Ca を用いた  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、Sr の代わりに希土類元素を用いた  $\text{YNbO}_4$ 、 $\text{LaNbO}_4$  等の Nb を含む酸

化物、 $\text{La}_2\text{NiO}_4$ 中の $\text{La}$ の代わりに $\text{Nd}$ で置換した $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ 、 $\text{LaTaO}_4$ 中の $\text{La}$ の代わりに $\text{Nd}$ で置換した $\text{NdTaO}_4$ 、および $\text{Ca}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{BaTa}_2\text{O}_6$ とした。それら材料を表10に示す。

5 表10

材料名	融点 [°C]
$\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$	1700
$\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$	1475
$\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	1571
$\text{YNbO}_4$	2000
$\text{LaNbO}_4$	1620
$\text{Nd}_2\text{NiO}_4$	1900
$\text{NdTaO}_4$	1900
$\text{Ca}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$	1990
$\text{BaTa}_2\text{O}_6$	1875

表10に示すように、これらの材料はすべて融点が1400°C以上であり、遮熱コーティングとして使用可能な温度域での熱的安定性には問題がないと考えられる。

- 10 表10に掲げた材料を合成するにあたり、それぞれの構成元素の酸化物、水酸化物または炭酸塩を出発原料に選び、所定比となるように秤量し、ボールミルを用いて固相混合した。混合粉を乾燥した後、1400°Cで仮焼した。得られた仮焼粉を粉末X線回折により同定したところ、未反応原料成分は残っておらず、全ての試料で単相になっていることが確認された。次いで、上記各試料を150
- 15 0°Cで焼成し、その焼結体から4×4×15mmの棒状試料を切出して、熱膨張率を測定した。1000°Cにおける熱膨張率の値を表11に示す。なお比較材として3YSZの熱膨張率も表中に記載した。

表 1 1

材料名	熱膨張率 [ $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ]
3YSZ (比較材)	9.92
$\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$	14.47
$\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$	11.27
$\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	12.06
$\text{YNbO}_4$	9.22
$\text{LaNbO}_4$	12.64
$\text{Nd}_2\text{NiO}_4$	14.05
$\text{NdTaO}_4$	9.87
$\text{Ca}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$	7.38
$\text{BaTa}_2\text{O}_6$	7.79

作製した試料のうち、 $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、 $\text{LaNbO}_4$ において熱膨張率が3YSZのそれよりも大きな値を示している。このことは、これらの材料を遮熱コーティングとして使用した場合、下地の金属製部品との間に引っ張り応力を生じる可能性が現用のジルコニアよりも小さいということを示唆している。また $\text{YNbO}_4$ においても熱膨張率がジルコニアのそれよりも小さいとはいえほぼ同等であるため、遮熱コーティングとして使用した場合、下地の金属製部品との間に生じる引っ張り応力は、現用のジルコニアを使用した場合と同程度と推定でき、遮熱コーティング材料として熱膨張的には問題ないと考えられる。

なお、本実施例では表 1 1 に掲げた 9 種類の試料についてのみ熱膨張率の測定を行ったが、 $\text{La}_2\text{NiO}_4$ における La の代わりに Nd 以外の希土類元素、例えば Pr, Eu を置換した酸化物や、 $\text{LaTaO}_4$ における La の代わりに Nd 以外の 3 価の金属元素、例えば Al, V, Cr, Fe, Ga, Y, Rh, In, Ce, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu を置換した酸化物であっても、 $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ や $\text{NdTaO}_4$ と同様の結晶構造をとるため、同程度の大きさの熱膨張率を持つであろうことは容易に推測できる。

次に、 $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、 $\text{YNbO}_4$ 、 $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ 、 $\text{NdTaO}_4$ 、 $\text{Ca}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{BaTa}_2\text{O}_6$ について、 $1500^{\circ}\text{C}$ で焼成し、その焼

結体から直径10mmφ、厚さ1mmの円盤状試料を切出し、レーザーフラッシュ法により熱伝導率を測定した。室温における熱伝導率の値を表12に示す。なお比較材として3YSZの熱伝導率の値(1000℃、文献値)も表中に記載した。

5

表12

材料名	熱伝導率 [W/mK]
3YSZ (比較材)	2.2 (1000℃文献値)
$\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$	1.02
$\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	2.10
$\text{YNbO}_4$	1.95
$\text{Nd}_2\text{NiO}_4$	1.84
$\text{NdTaO}_4$	2.15
$\text{Ca}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$	2.18
$\text{BaTa}_2\text{O}_6$	1.60

実施例1中で述べたのと同様の考察を行い、先に示した式(2)により1000℃(1273K)における熱伝導率を推定すると、表13のようになる。

10

表13

材料名	1000℃における推定熱伝導率 [W/mK]
3YSZ (比較材)	2.2 (1000℃文献値)
$\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$	0.255
$\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	0.525
$\text{YNbO}_4$	0.488
$\text{Nd}_2\text{NiO}_4$	0.460
$\text{NdTaO}_4$	0.538
$\text{Ca}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$	0.545
$\text{BaTa}_2\text{O}_6$	0.400

表13に示すように、これらの材料の1000℃における熱伝導率はいずれもジルコニアのそれよりも小さいと推定でき、遮熱コーティング材料として適して



いると考えられる。

また、実施例 2 で説明した式 (3) および (4) を用いることにより、熱膨張率、熱伝導率を制御することが可能であるため、表 1 1 および 1 2 に掲げた材料を 2 種類あるいはそれ以上複合化させた材料も、遮熱コーティング材料として十分適していると考えられる。同様に実施例 1 中の表 1 および 2 に掲げた材料と本実施例中の表 1 1 および 1 2 に掲げた材料とを 2 種類あるいはそれ以上複合化させた材料も、遮熱コーティング材料として十分適していると考えられる。

なお、本実施例では表 1 2 に掲げた 7 種類の試料についてのみ熱伝導率の測定を行ったが、 $\text{La}_2\text{NiO}_4$  における La の代わりに Nd 以外の希土類元素、例えば Pr, Eu を置換した酸化物や、 $\text{LaTaO}_4$  における La の代わりに Nd 以外の 3 価の金属元素、例えば Al, V, Cr, Fe, Ga, Y, Rh, In, Ce, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu を置換した酸化物であっても、 $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  や  $\text{NdTaO}_4$  と同様の結晶構造をとるため、同程度の大きさの熱伝導率を持つであろうことは容易に推測できる。

#### [実施例 6]

本例では、先の実施例 1 中で、熱膨張率がジルコニアのそれよりも大きく、また熱伝導率がジルコニアのそれよりも小さいと推定できるため、遮熱コーティング材料として適していると述べた Sr-Nb 系酸化物の固溶体を基に、 $\text{BaTa}_2\text{O}_6$  の固溶体、および  $\text{LaNiO}_4$  の固溶体や、その他の類似化合物について同様に熱膨張率  $\alpha$ 、熱伝導率  $\lambda$  の検討を行った。ここで選定した材料は  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Ca}_{11}\text{Nb}_4\text{O}_{21}$ ,  $\text{BaTa}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_6$ ,  $\text{BaTa}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{Nb}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_2\text{Nb}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_4\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_9$ ,  $\text{Sr}_4\text{Nb}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_9$ ,  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ ,  $\text{DyNbO}_4$ ,  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_4$ ,  $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ ,  $\text{Ce}_6\text{WO}_{12}$ ,  $\text{Dy}_6\text{WO}_{12}$ ,  $\text{Sm}_6\text{WO}_{12}$ ,  $\text{Yb}_6\text{WO}_{12}$ ,  $\text{Y}_6\text{WO}_{12}$ ,  $\text{Dy}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Yb}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{SrYb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ ,  $\text{Dy}_2\text{WO}_6$  とした。これらの材料を表 1 4 に示す。

表 1 4

材料名	融点 (°C)
$\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$	1700
$\text{Ca}_{11}\text{Nb}_4\text{O}_{21}$	2005
$\text{BaTa}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_6$	1880
$\text{BaTa}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_6$	1890
$\text{Sr}_2\text{Nb}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_7$	1705
$\text{Sr}_2\text{Nb}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_7$	1702
$\text{Sr}_4\text{Nb}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_9$	1710
$\text{Sr}_4\text{Nb}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_9$	1700
$\text{La}_3\text{NbO}_7$	1900
$\text{DyNbO}_4$	1950
$\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_4$	1857
$\text{La}_6\text{WO}_{12}$	2150
$\text{Ce}_6\text{WO}_{12}$	2030
$\text{Dy}_6\text{WO}_{12}$	2300
$\text{Sm}_6\text{WO}_{12}$	2240
$\text{Yb}_6\text{WO}_{12}$	2525
$\text{Y}_6\text{WO}_{12}$	2400
$\text{Dy}_2\text{WO}_6$	2200
$\text{Yb}_2\text{WO}_6$	2200

表 1 4 に示すように、これらの材料はすべて融点が 1700°C 以上であり、中にはイットリアを固溶したジルコニアの融点以上である 2500°C を超える融点のものもあり、遮熱コーティングとして使用可能な温度域での熱的安定性には問題がないと考えられる。

次に、上記表 1 5 に掲げた材料を合成した。これらの材料を合成するにあたり、それぞれの構成元素の酸化物、水酸化物または炭酸塩を出発原料に選び、所定比となるように秤量し、ボールミルを用いて固相混合した。混合粉を乾燥した後、1400°C で仮焼した。得られた仮焼粉を粉末 X 線回折により同定したところ、未反応原料成分は残っておらず、全ての試料で単相になっていることが確認され、置換固溶を狙ったものについては各ピークを詳細に調べ、一定方向にピークシフトが認められて、添加固溶成分が結晶中に確実に固溶していることを確認した。次いで、上記各試料を 1500°C で焼成し、その焼結体から 4 × 4 × 1

5 mmの棒状試料を切出して、熱膨張率を測定した。なお、一般的に類似化合物、類似結晶構造をとるものであっても、その微妙な違いにより熱伝導率は大きく異なることが多いが、熱膨張率はそれほど大きく違うことは少ない。つまり、 $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Ca}_{11}\text{Nb}_4\text{O}_{21}$ については $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ と、 $\text{BaTa}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ 、 $\text{BaTa}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_6$ については $\text{BaTa}_2\text{O}_6$ と、 $\text{Sr}_2\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ 、 $\text{Sr}_2\text{Nb}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ については $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ と、 $\text{Sr}_4\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_9$ 、 $\text{Sr}_4\text{Nb}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_9$ については $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ と、 $\text{La}_3\text{NbO}_7$ 、 $\text{DyNbO}_4$ については $\text{LaNbO}_4$ と、 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_4$ については $\text{LaNiO}_4$ と、 $\text{Ce}_6\text{WO}_{12}$ 、 $\text{Dy}_6\text{WO}_{12}$ 、 $\text{Sm}_6\text{WO}_{12}$ 、 $\text{Yb}_6\text{WO}_{12}$ 、 $\text{Y}_6\text{WO}_{12}$ については $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ と、 $\text{Yb}_2\text{WO}_6$ については $\text{Dy}_2\text{WO}_6$ と同等の熱膨張率の値となることが明らかであるので、ここでは省略することとし、 $\text{SrYb}_2\text{O}_4$ 、 $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ 、 $\text{Dy}_2\text{WO}_6$ の $1000^\circ\text{C}$ における熱膨張率の値を表15に示す。なお比較材として3YSZの熱膨張率も表中に記載した。

15 表15

材料名	熱膨張率 [ $\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ]
3YSZ (比較材)	9.92
$\text{SrYb}_2\text{O}_4$	10.85
$\text{La}_6\text{WO}_{12}$	10.92
$\text{Dy}_2\text{WO}_6$	10.60

表15に示すように、作製した試料のうち、 $\text{SrYb}_2\text{O}_4$ 、 $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ 、 $\text{Dy}_2\text{WO}_6$ において熱膨張率が3YSZのそれよりも大きな値を示している。このことは、これらの材料を遮熱コーティングとして使用した場合、下地の金属製部品（母材）との間に引っ張り応力を生じる可能性が現用のジルコニアよりも小さいということを示唆している。

次に、 $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Ca}_{11}\text{Nb}_4\text{O}_{21}$ 、 $\text{BaTa}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_6$ 、 $\text{BaTa}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_6$ 、 $\text{Sr}_2\text{Nb}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_7$ 、 $\text{Sr}_2\text{Nb}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ 、 $\text{Sr}_4\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_9$ 、 $\text{Sr}_4\text{Nb}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_9$ 、 $\text{La}_3\text{NbO}_7$ 、 $\text{DyNbO}_4$ 、

- 5  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_4$ ,  $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ ,  $\text{Ce}_6\text{WO}_{12}$ ,  $\text{Dy}_6\text{WO}_{12}$ ,  $\text{Sm}_6\text{WO}_{12}$ ,  $\text{Yb}_6\text{WO}_{12}$ ,  $\text{Y}_6\text{WO}_{12}$ ,  $\text{Dy}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Yb}_2\text{WO}_6$ について、 $1400^\circ\text{C}$ で焼成し、その焼結体から直径 $10\text{mm}\phi$ 、厚さ $1\text{mm}$ の円盤状試料を切出し、レーザーフラッシュ法により、熱伝導率を測定した。室温における熱伝導率の値を表16に示す。なお比較材として3YSZの熱伝導率の値( $1000^\circ\text{C}$ 、文献値)も表中に記載した。

表16

材料名	熱伝導率 [W/mK]
3YSZ (比較材)	2.2 ( $1000^\circ\text{C}$ 、文献値)
$\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$	2.06
$\text{Ca}_{11}\text{Nb}_4\text{O}_{21}$	2.01
$\text{BaTa}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_6$	1.54
$\text{BaTa}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_6$	1.58
$\text{Sr}_2\text{Nb}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_7$	1.49
$\text{Sr}_2\text{Nb}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_7$	1.50
$\text{Sr}_4\text{Nb}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_9$	1.58
$\text{Sr}_4\text{Nb}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_9$	1.53
$\text{La}_3\text{NbO}_7$	1.91
$\text{DyNbO}_4$	1.84
$\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_4$	1.83
$\text{La}_6\text{WO}_{12}$	1.83
$\text{Ce}_6\text{WO}_{12}$	1.92
$\text{Dy}_6\text{WO}_{12}$	1.84
$\text{Sm}_6\text{WO}_{12}$	1.88
$\text{Yb}_6\text{WO}_{12}$	1.92
$\text{Y}_6\text{WO}_{12}$	1.91
$\text{Dy}_2\text{WO}_6$	1.89
$\text{Yb}_2\text{WO}_6$	1.82

- 10 以上に得られた結果から、実施例1中で述べたものと同様の考察を行い、先に示した式(2)により $1000^\circ\text{C}$ ( $1273\text{K}$ )における熱伝導率を推定すると、表17のようになる。

表 1 7

材料名	1000℃における推定熱伝導率 [W/mK]
3YSZ (比較材)	2.2 (1000℃文献値)
$\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$	0.515
$\text{Ca}_{11}\text{Nb}_4\text{O}_{21}$	0.503
$\text{BaTa}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_6$	0.385
$\text{BaTa}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_6$	0.395
$\text{Sr}_2\text{Nb}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_7$	0.373
$\text{Sr}_2\text{Nb}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_7$	0.375
$\text{Sr}_4\text{Nb}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_9$	0.395
$\text{Sr}_4\text{Nb}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_9$	0.383
$\text{DyNbO}_4$	0.460
$\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_4$	0.458
$\text{La}_6\text{WO}_{12}$	0.458
$\text{Ce}_6\text{WO}_{12}$	0.480
$\text{Dy}_6\text{WO}_{12}$	0.460
$\text{Sm}_6\text{WO}_{12}$	0.470
$\text{Yb}_6\text{WO}_{12}$	0.480
$\text{Y}_6\text{WO}_{12}$	0.488
$\text{Dy}_2\text{WO}_6$	0.473
$\text{Yb}_2\text{WO}_6$	0.455

表 1 6、表 1 7 に示したように、これらの材料の室温、1000℃における熱  
5 伝導率はいずれもジルコニアのそれよりも小さいと推定でき、遮熱コーティング  
材料として適していると考えられる。

また、実施例 2 で説明した式 (3) および (4) を用いることにより、熱膨張  
率、熱伝導率を制御することが可能であるため、表 1 5 および表 1 6 に掲げた材  
料を 2 種類あるいはそれ以上複合化させた材料も、遮熱コーティング材料として  
10 十分適していると考えられる。同様に実施例 1 中の表 1 および表 2 に掲げた材料  
と本実施例中の表 1 5 および表 1 6 に掲げた材料とを 2 種類あるいはそれ以上複合  
化させた材料も、遮熱コーティング材料として十分適していると考えられる。

なお、本実施例では表 1 6 に掲げた 19 種類の試料についてのみ熱伝導率の測

定を行ったが、 $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ 、 $\text{Dy}_2\text{WO}_6$ におけるLaの代わりにその他の希土類元素、例えばPr、Nd、Eu、Gd、Er等を置換した酸化物であっても、 $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ や $\text{Dy}_2\text{WO}_6$ と同様の結晶構造をとるため、同程度の大きさの熱伝導率を持つであろうことは容易に推測できる。

5

#### [実施例7]

本例では、先の実施例1中で、熱膨張率がジルコニアのそれよりも大きく、また熱伝導率がジルコニアのそれよりも小さいと推定した材料が、遮熱コーティング材料として適当であるとの検証試験を実施した。検証には適用先としてガスタービン

10 ービンの運転状況を想定し、最も大きな応力がかかる状態として起動・停止時に負荷される熱応力を考え、この熱応力による疲労現象を要素的に調べた熱サイクル試験を実施した。

まず、組成Ni-16Cr-8.5Co-1.7Mo-2.6W-1.7Ti-0.9Nb-3.4Al-3.4Ti (at%)であるNi基耐熱合金を円板状

15 に切出して試験片基材とした。そしてこの基材表面を $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末によりグリッドブラストした後、その上に金属結合層としてCo-32Ni-21Cr-8Al-0.5Y (at%)なる組成のCoNiCrAlY合金からなるボンドコート層を低圧プラズマ溶射法により形成し、このCoNiCrAlY合金のボンドコート層の上に大気圧プラズマ溶射法によりセラミック層（遮熱コーティング

20 材料で構成される皮膜）を積層して遮熱コーティング膜を形成して試験片とした。

なお、ボンドコート層（CoNiCrAlY合金膜）の厚さは0.1mm、セラミック層の厚さは0.5mmとした。

次に、この試験片に対して、遮熱コーティング膜側の表面を大型の赤外線ランプを集光させて加熱し、表面温度が所定の温度にまで加熱されたらシャッターによりランプの光を遮断することにより冷却し、続いて所定の温度にまで冷却されたら再度シャッターを開けて加熱をする加熱／冷却サイクルを繰り返す熱サイクル試験を行った。

25

また、試験を短サイクルで終了させるために、加速化条件として試験片の加熱

される反対側表面に対して約 $-20^{\circ}\text{C}$ の冷却空気をノズルから噴射して試験片全体を冷却した。これにより、試験片は遮熱コーティング膜と反対側の表面を中心としてほぼ $0^{\circ}\text{C}$ に冷却されるので、赤外線ランプにより加熱される際の遮熱コーティング膜側の表面以外は、常に全体が冷却されるようになる。そしてこのような温度差を意図的に付与することで、試験片には皮膜界面を中心とする非常に大きな熱応力が負荷されることになる。この試験を目視で遮熱コーティング面の剥離が確認されるまで行った。

上記熱サイクル試験を、 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ からなる遮熱コーティング膜を被覆した試料について行った。熱サイクル試験の条件として、試験片加熱面（遮熱コーティング膜表面）の最高温度を $1450^{\circ}\text{C}$ とし、最高界面温度（遮熱コーティング膜と基材との界面の最高温度）を $850^{\circ}\text{C}$ とする繰り返しの加熱を行った。その際、加熱時間1分、冷却時間1分の繰り返しとした。この熱サイクル試験の結果を表18に示す。また、比較のために3Y-SZの遮熱コーティング膜の場合について併記した。

表 18

材料名	遮熱コーティング膜表面が剥離するまでの回数
3Y-SZ（比較材）	80
$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	600

表18から明らかなように、 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ は遮熱コーティング用材料として優れた効果を有することが確認できた。これはこの材料が比較材よりも高い熱膨張率と低い熱伝導率を兼ね備えた結果であると考えられ、その他の材料に対しても同等の効果が認められるであろうことは容易に推測できる。

#### 産業上の利用可能性

本発明に係る遮熱コーティング材料によれば、高熱膨張率かつ低熱伝導率の遮熱コーティング膜を形成できる。係るコーティング膜をガスタービン等の耐熱保護膜に用いるならば、優れた耐熱性と耐久性とを得ることができ、もって燃焼ガ

スの高温化にも容易に対応可能な高性能のガスタービンを得ることができる。



## 請 求 の 範 囲

1. 母材の表面に被覆される遮熱コーティング膜に適用できる遮熱コーティング材料であって、

- 5 組成式 $A_2B_2O_7$ （但し、AはLa, Nd, Srから選ばれる元素であり、BはTi, Si, Nb, Taから選ばれる元素である）で表される酸化物を主体として含む遮熱コーティング材料。

- 10 2. 母材の表面に被覆される遮熱コーティング膜に適用できる遮熱コーティング材料であって、

組成式 $X_2YO_4$ で表される $K_2NiF_4$ 構造を有する酸化物を主体として含む遮熱コーティング材料。

3. 請求項2に記載の遮熱コーティング材料であって、

- 15 前記組成式 $X_2YO_4$ で表される酸化物のXがLa又はSrであり、YがNi又はTiである遮熱コーティング材料。

4. 母材の表面に被覆される遮熱コーティング膜に適用できる遮熱コーティング材料であって、

- 20 組成式 $Sr_3Ti_2O_7$ 又は $Sr_4Ti_3O_{10}$ で表される酸化物を主体として含む遮熱コーティング材料。

5. 母材の表面に被覆される遮熱コーティング膜に適用できる遮熱コーティング材料であって、

- 25 組成式 $LaTaO_4$ で表される酸化物を主体として含む遮熱コーティング材料。

6. 請求項1, 3～5に記載の酸化物から選ばれる2種類以上を複合化させたセラミック組成物を主体として含む遮熱コーティング材料。

7. 母材の表面に被覆される遮熱コーティング膜に適用できる遮熱コーティング材料であって、

組成式 $M_2SiO_4$ （但し、Mは2価の金属元素）で表されるオリビン型構造を有する酸化物を主体として含む遮熱コーティング材料。

8. 請求項7に記載の遮熱コーティング材料であって、

前記組成式 $M_2SiO_4$ で表される酸化物のMが、Mg又はNiである遮熱コーティング材料。

9. 母材の表面に被覆される遮熱コーティング膜に適用できる遮熱コーティング材料であって、

組成式 $(MM')_2SiO_4$ （但し、M、M' はいずれも2価の金属元素）で表されるオリビン型構造を有する酸化物を主体として含む遮熱コーティング材料。

10. 請求項9に記載の遮熱コーティング材料であって、

前記組成式 $(MM')_2SiO_4$ のMが、Mg又はNiであり、M' が、Ca, Co, Ni, Fe, Mnから選ばれる金属元素である遮熱コーティング材料。

11. 請求項1から10のいずれか1項に記載の酸化物とジルコニア系材料とを複合化させた組成物を主体として含む遮熱コーティング材料。

12. 母材の表面に被覆される遮熱コーティング膜に適用できる遮熱コーティング材料であって、

アルカリ土類金属もしくは希土類元素とNbとからなる酸化物を主体として含む遮熱コーティング材料。

13. 請求項12に記載の遮熱コーティング材料であって、

前記酸化物が、 $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、 $\text{YNbO}_4$ 、 $\text{LaNbO}_4$ から選ばれる酸化物である遮熱コーティング材料。

5 14. 請求項2に記載の遮熱コーティング材料であって、

前記組成式 $\text{X}_2\text{YO}_4$ で表される酸化物のXが、Pr, Nd, Euのいずれかであり、Yが、Niである遮熱コーティング材料。

10 15. 母材の表面に被覆される遮熱コーティング膜に適用できる遮熱コーティング材料であって、

組成式 $\text{La}_{(1-x)}\text{M}''_x\text{TaO}_4$ （但し、 $0 < x \leq 1$ 、また、 $\text{M}''$ はAl, V, Cr, Fe, Ga, Y, Rh, In, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luから選ばれる金属元素）で表される酸化物を主体として含む遮熱コーティング材料。

15

16. 母材の表面に被覆される遮熱コーティング膜に適用できる遮熱コーティング材料であって、

アルカリ土類金属とTaとからなる酸化物を主体として含む遮熱コーティング材料。

20

17. 請求項16に記載の遮熱コーティング材料であって、

前記酸化物が、 $\text{Ca}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、又は $\text{BaTa}_2\text{O}_6$ である遮熱コーティング材料。

25 18. 請求項13から15、および請求項17のいずれか1項に記載の酸化物から選ばれる2種類以上の酸化物を複合化させたセラミック組成物を主体として含む遮熱コーティング材料。

19. 組成式 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ （但し、AはLa, Nd, Srから選ばれる元素であ

り、BはTi, Si, Nb, Taから選ばれる元素である)、 $X_2YO_4$  (但し、XはLa又はSrであり、YはNi又はTiである)、 $Sr_3Ti_2O_7$ 、 $Sr_4Ti_3O_{10}$ 、および $LaTaO_4$ で表される酸化物から選ばれる1種類以上の酸化物と、組成式 $Sr_4Nb_2O_9$ 、 $Sr_5Nb_4O_{15}$ 、 $Ca_2Nb_2O_7$ 、 $YNbO_4$ 、 $LaNbO_4$ 、 $X_2YO_4$  (但し、XはPr, Nd, Euのいずれかであり、YはNiである)、 $M''TaO_4$  (但し、 $M''$ はAl, V, Cr, Fe, Ga, Y, Rh, In, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luから選ばれる金属元素)、 $Ca_4Ta_2O_9$ 、および $BaTa_2O_6$ から選ばれる1種類以上の酸化物とを複合化させたセラミック組成物を主体として含む遮熱コーティング材料。

20. 請求項12から17のいずれか1項に記載の酸化物とジルコニア系材料とを複合化させた組成物を主体として含む遮熱コーティング材料。

15 21. 請求項1に記載の遮熱コーティング材料であって、  
前記酸化物が、 $Sr_2Nb_{2-x}Ti_xO_7$ 、 $Sr_2Nb_{2-x}Zr_xO_7$  ( $0 < x \leq 2$ ) から選ばれる酸化物である遮熱コーティング材料。

20 22. 請求項12に記載の遮熱コーティング材料であって、  
前記酸化物が、 $Sr_4Nb_{2-x}Ti_xO_9$ 、 $Sr_4Nb_{2-x}Zr_xO_9$  ( $0 < x \leq 2$ ) から選ばれる酸化物である遮熱コーティング材料。

25 23. 請求項12に記載の遮熱コーティング材料であって、  
前記酸化物が、 $Ca_{11}Nb_4O_{21}$ 、 $La_3NbO_7$ 、 $DyNbO_4$ から選ばれる酸化物である遮熱コーティング材料。

24. 請求項16に記載の遮熱コーティング材料であって、  
前記酸化物が、 $BaTa_{2-x}Ti_xO_6$ 、 $BaTa_{2-x}Zr_xO_6$  ( $0 < x \leq 2$ ) から選ばれる酸化物である遮熱コーティング材料。

25. 請求項2に記載の遮熱コーティング材料であって、

前記酸化物が、 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_4$  ( $0 < x \leq 2$ ) である遮熱コーティング材料。

5

26. 母材の表面に被覆される遮熱コーティング膜に適用できる遮熱コーティング材料であって、

組成式  $\text{SrYb}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Sr}_4\text{Yb}_2\text{O}_9$  から選ばれる酸化物からなる遮熱コーティング材料。

10

27. 母材の表面に被覆される遮熱コーティング膜に適用できる遮熱コーティング材料であって、

組成式  $\text{J}_6\text{WO}_{12}$ 、 $\text{J}_2\text{WO}_6$  (但し、Jは、希土類元素から選ばれる元素である。) で表される酸化物を主体として含む遮熱コーティング材料。

15

28. 請求項1、請求項3から5、請求項13から15、請求項17、請求項23から27のいずれか1項に記載の酸化物から選ばれる2種類以上の材料を複合化させたセラミック組成物を主体として含む遮熱コーティング材料。

20

29. 請求項21から27のいずれか1項に記載の酸化物または請求項28記載のセラミック組成物と、ジルコニア系材料とを複合化させた組成物を主体として含む遮熱コーティング材料。

図 1

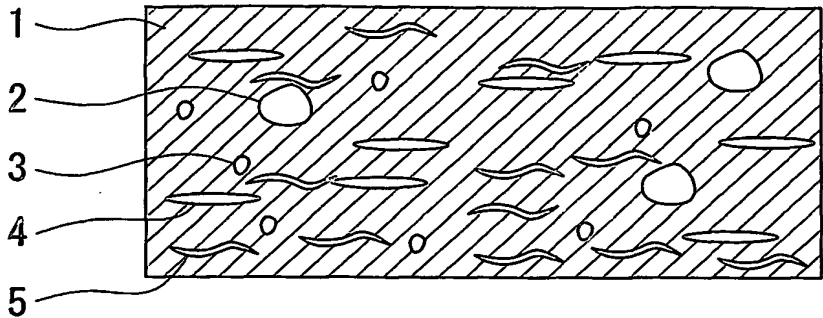
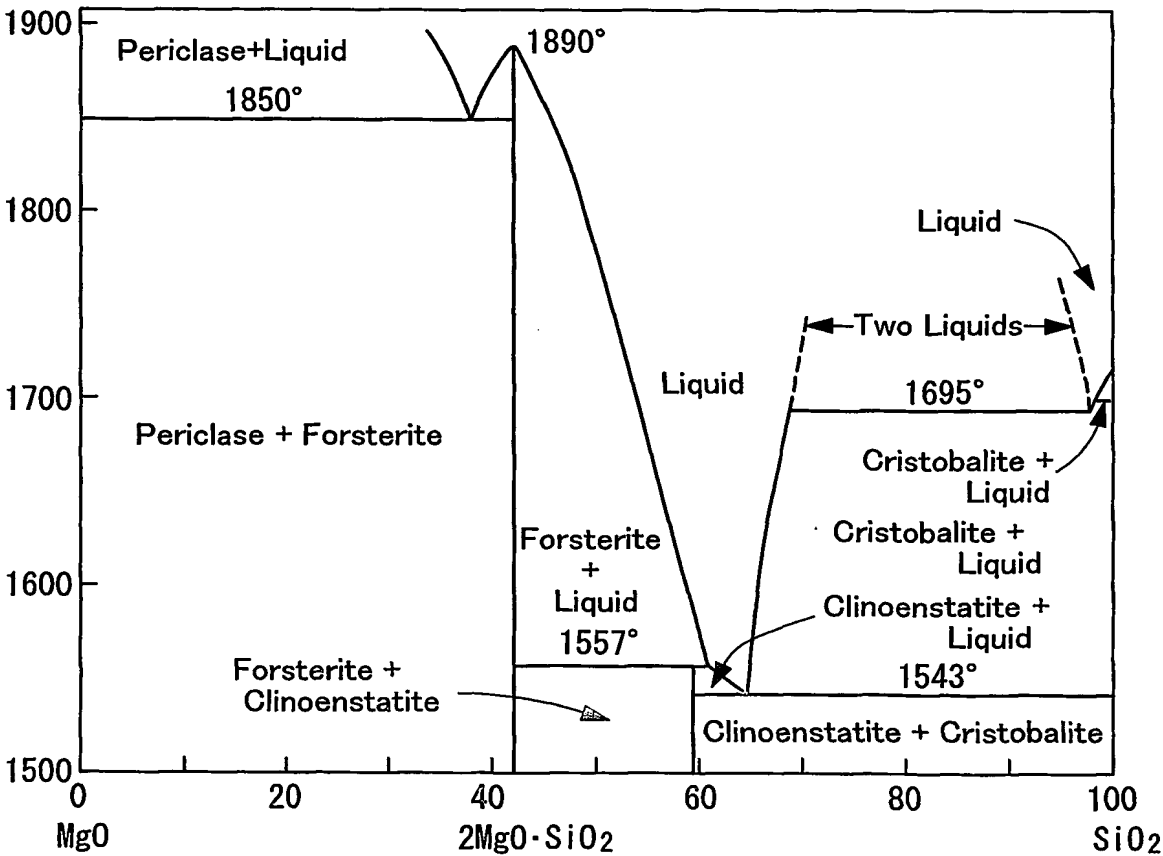


図 2

MgO-SiO<sub>2</sub>



2/10

図 3

Fe-Si-O

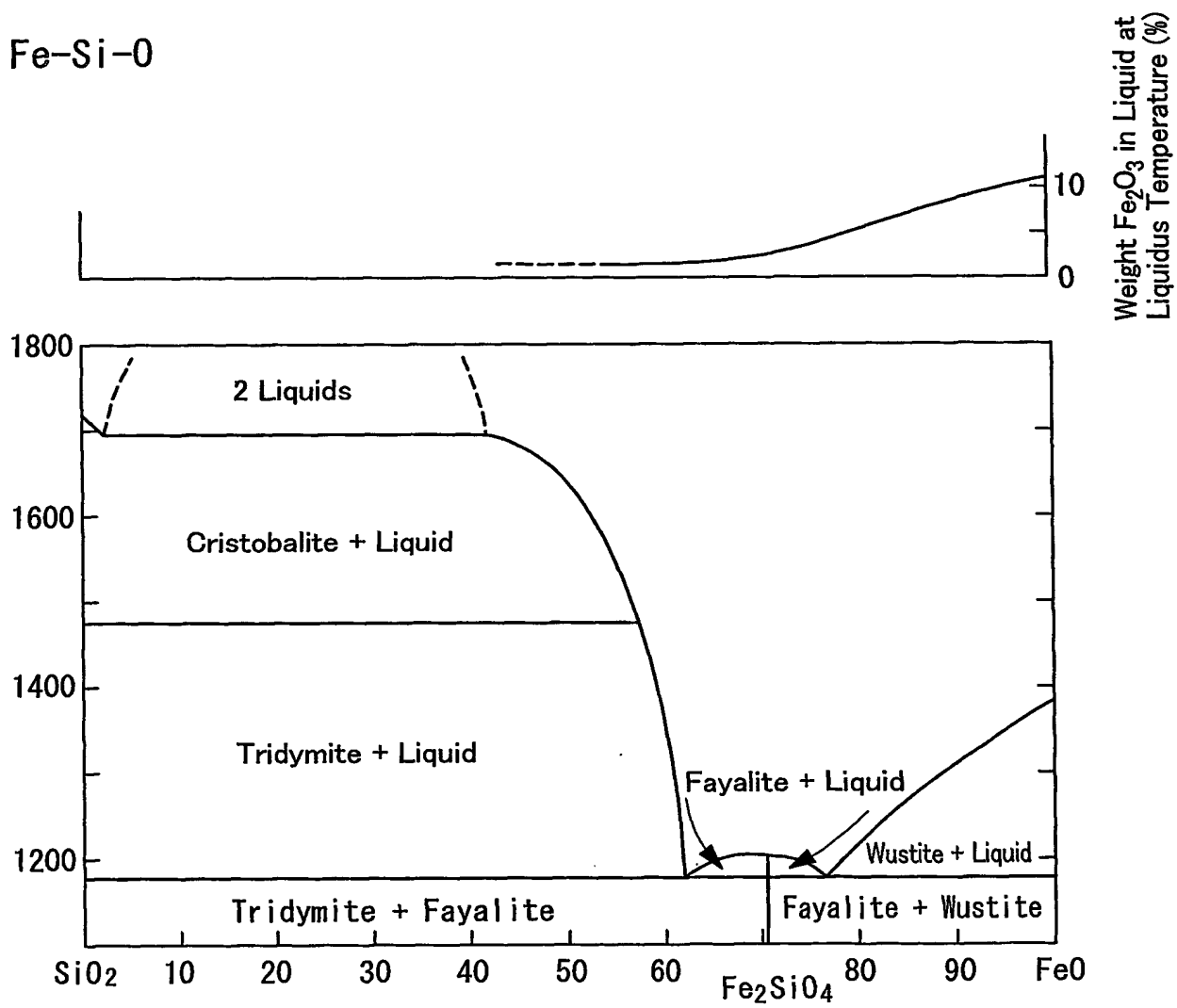
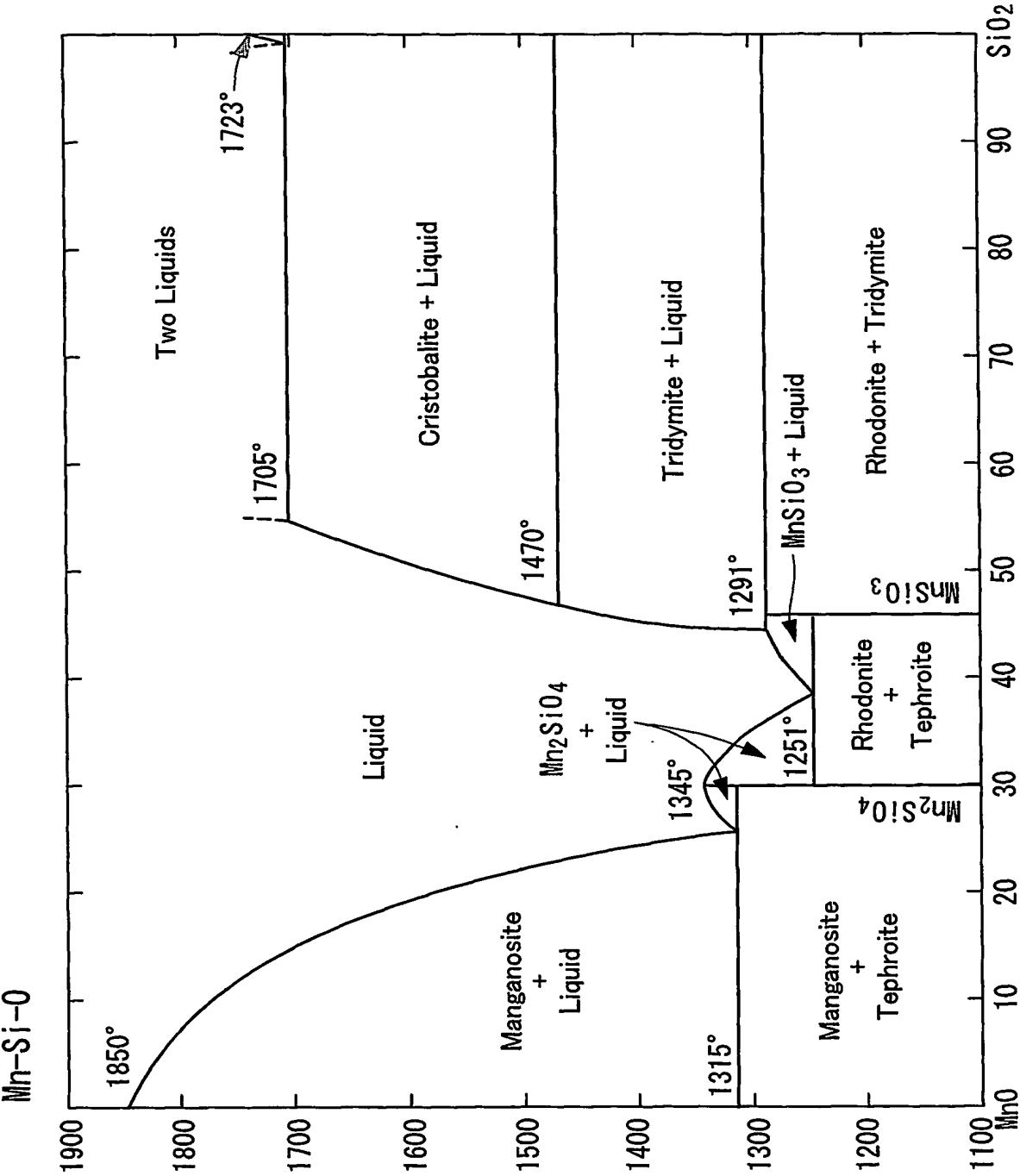


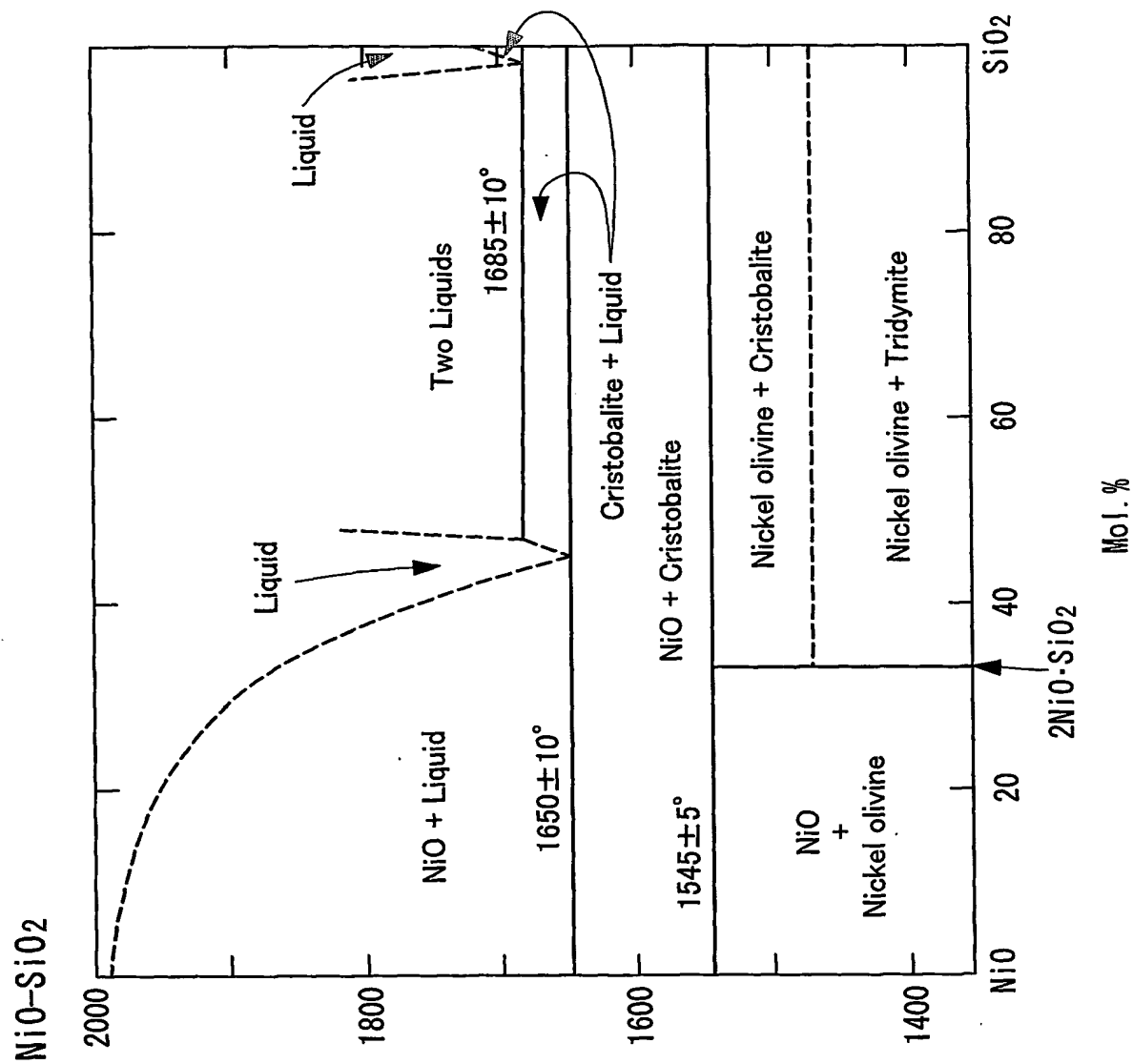
図 4





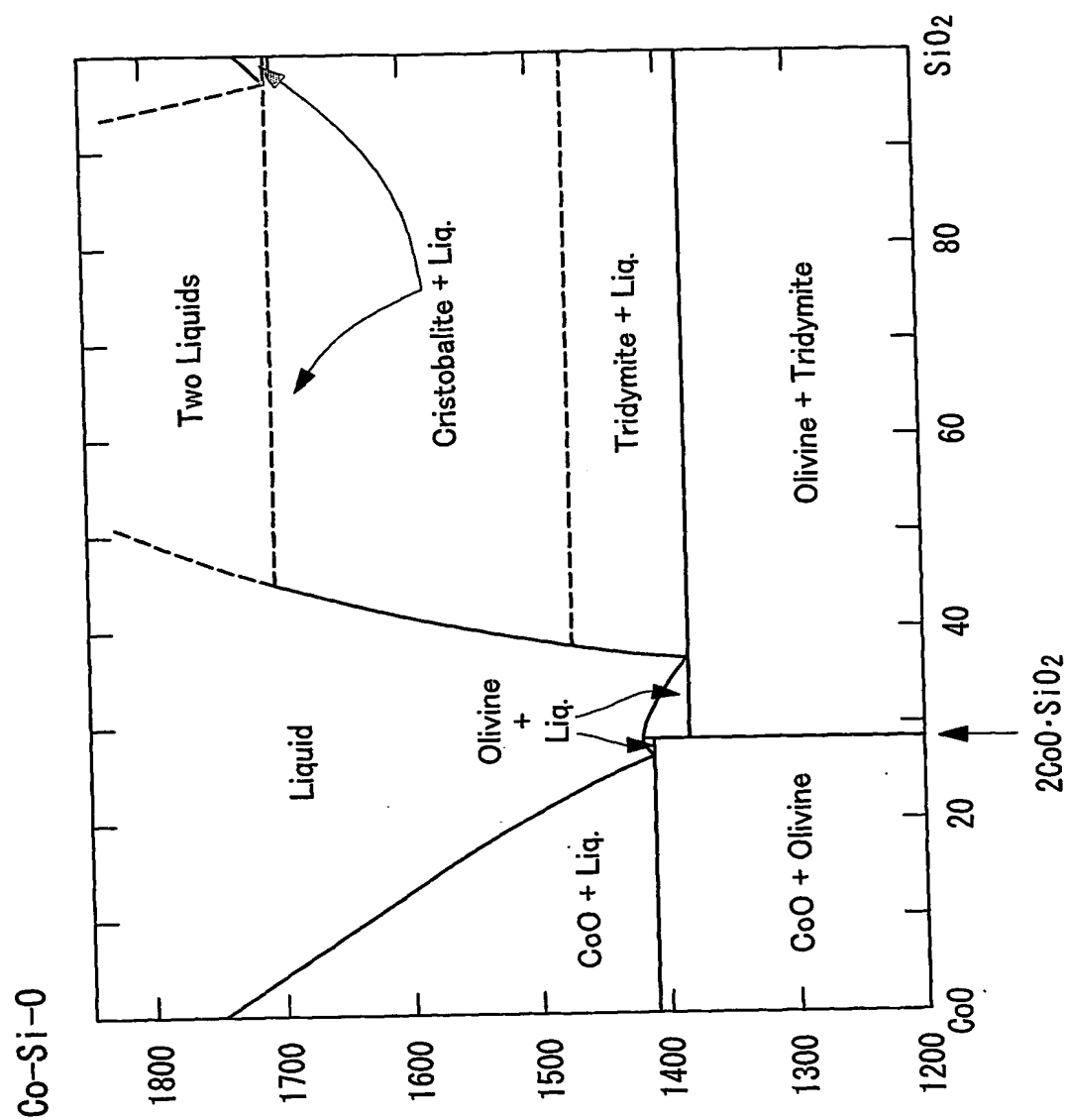
4/10

図 5

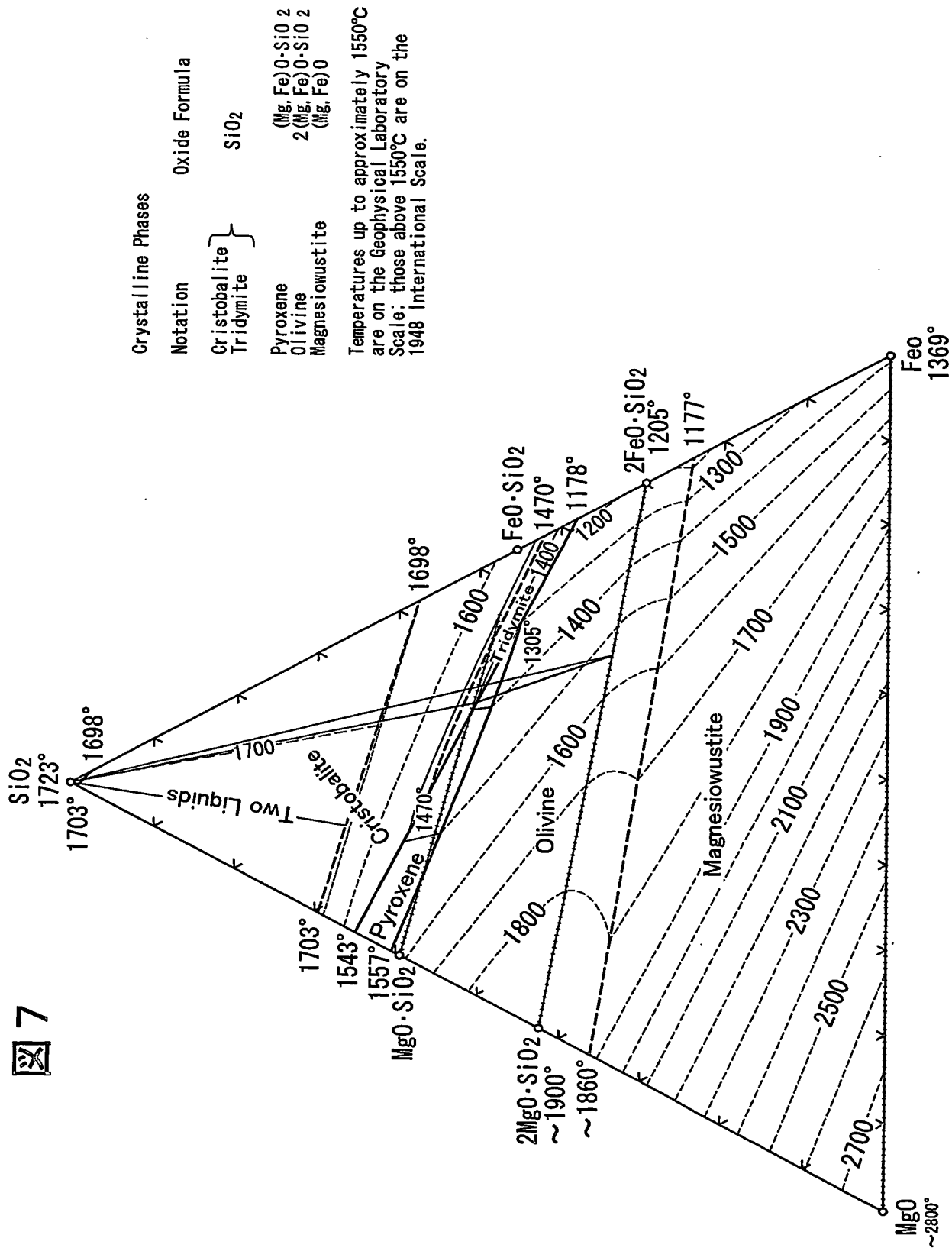


5/10

図 6



7



7/10

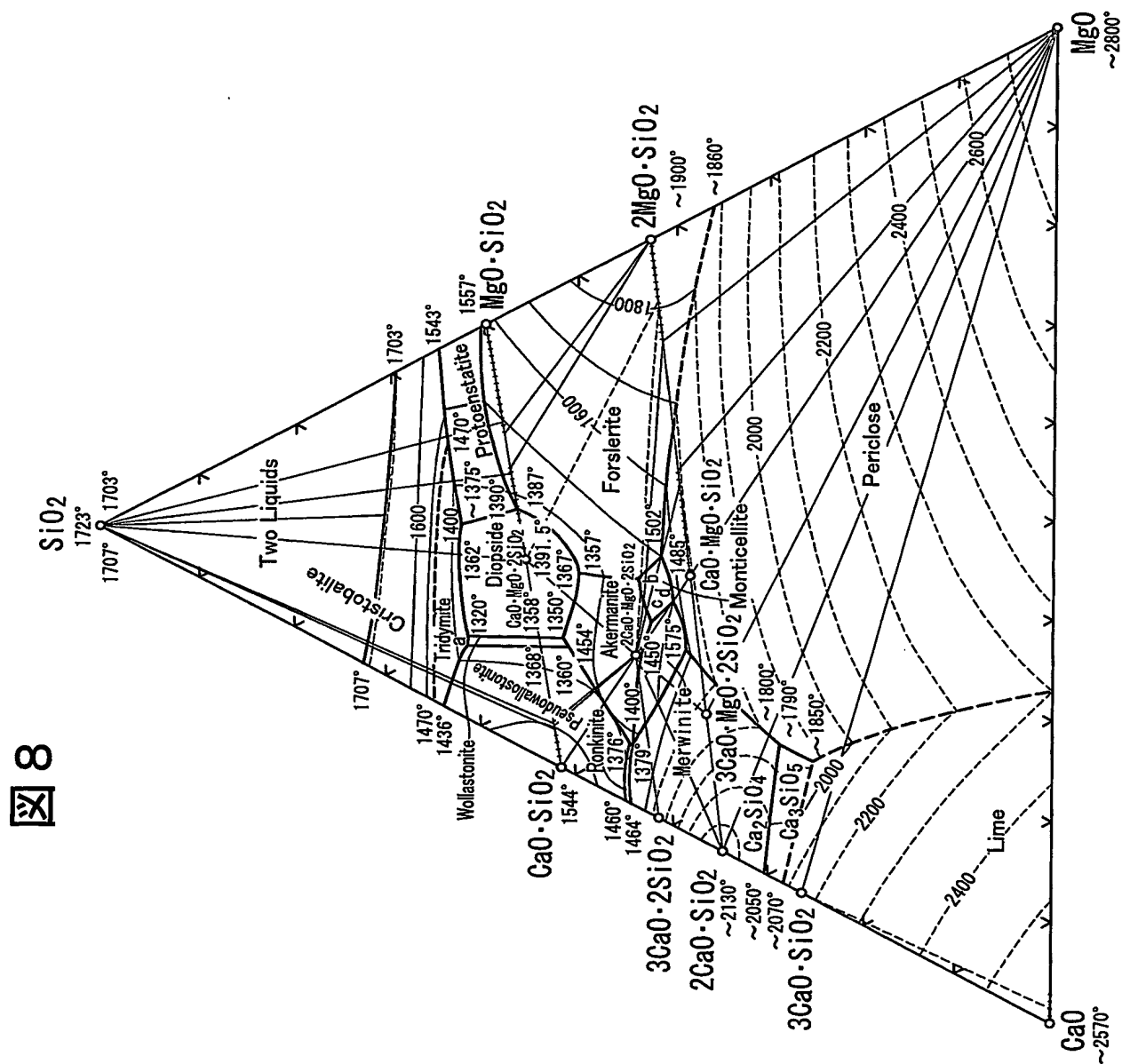
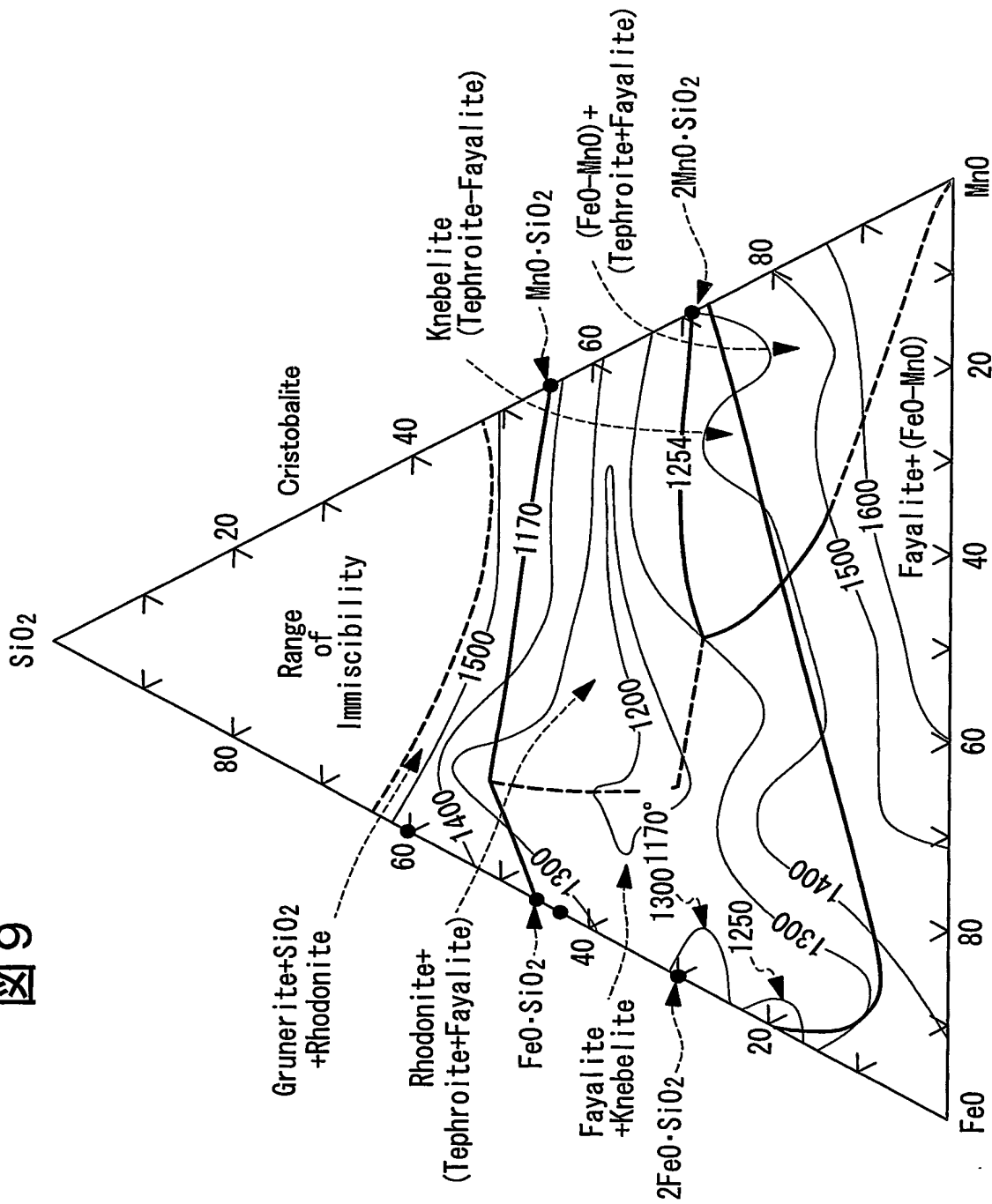


図 9



9/10

図 10

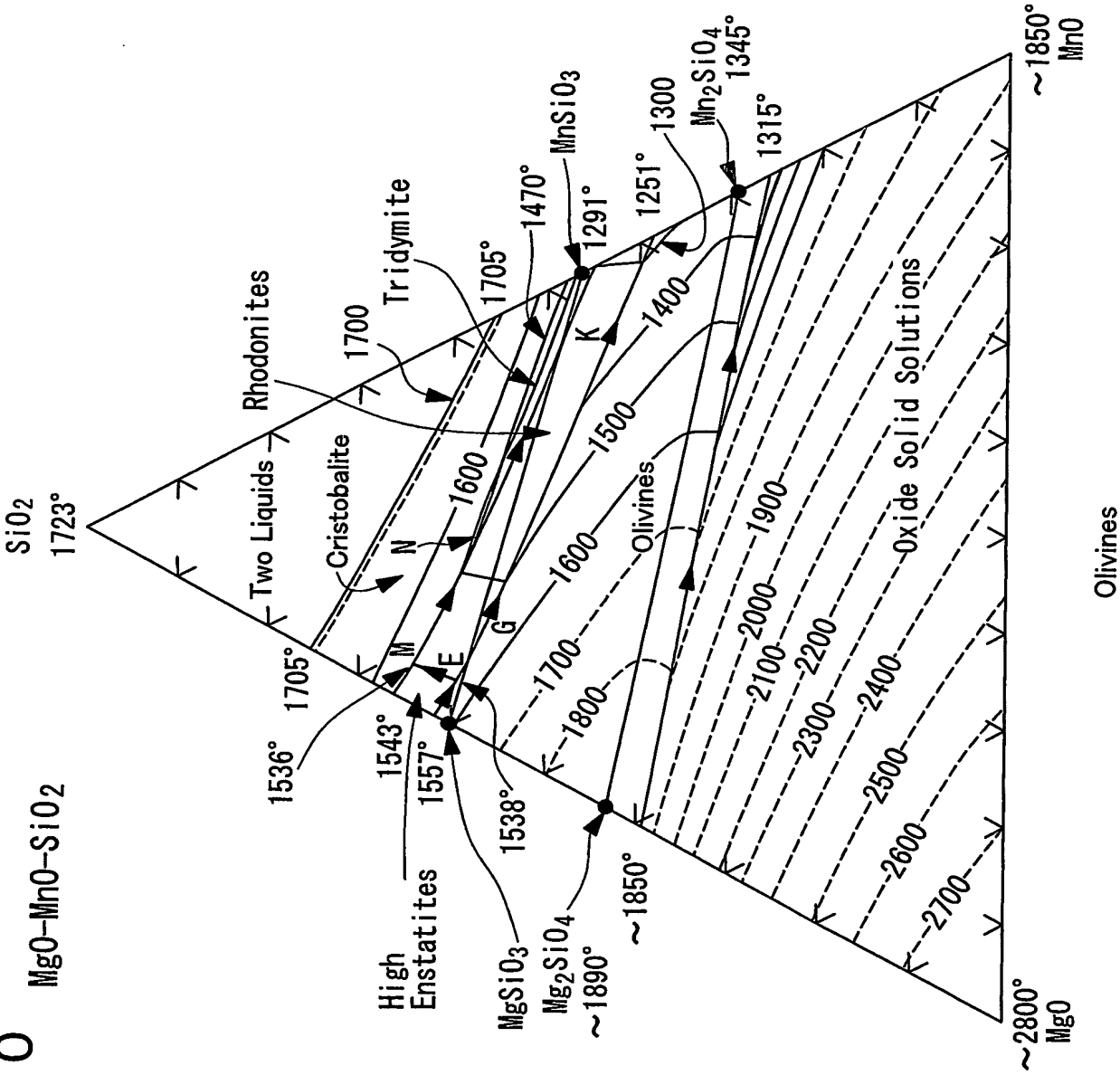
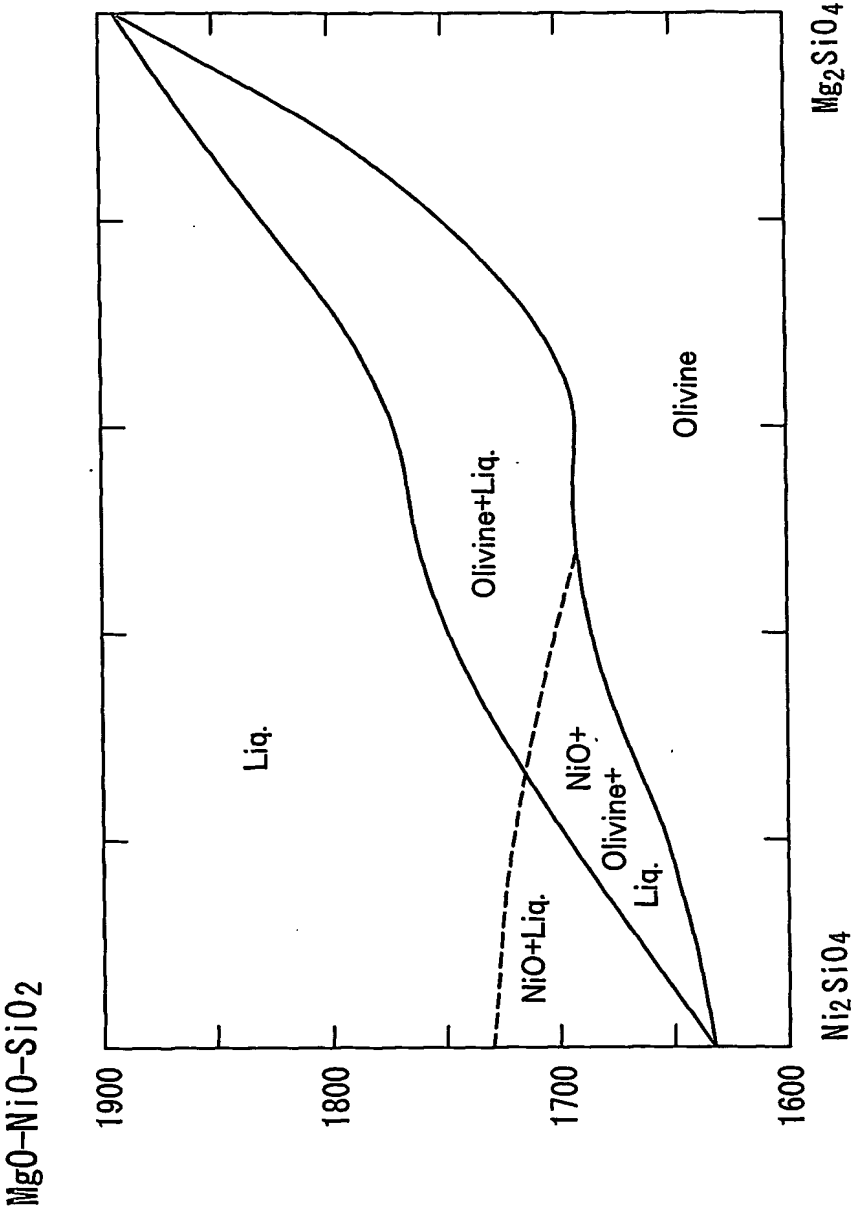


図 11



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004010

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C04B35/01, C23C4/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C04B35/00-35/51, C23C4/00-6/00, 24/00-30/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 4-231451 A (Nippon Steel Corp.), 20 August, 1992 (20.08.92), Abstract (Family: none)	7, 8, 11 9-11 1-6, 12-29
Y	JP 7-316831 A (Kabushiki Kaisha Kaisui Kagaku Kenkyusho), 05 December, 1995 (05.12.95), Abstract; Claims & EP 684322 A2 & US 5629251 A	9-11
X A	JP 11-264083 A (Toshiba Corp.), 28 September, 1999 (28.09.99), Full text & US 6194083 B1	11, 20, 29 1-10, 12-19, 21-28

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 June, 2004 (18.06.04)

Date of mailing of the international search report  
06 July, 2004 (06.07.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/004010

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> C04B 35/01 C23C 4/10		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> C04B 35/00-35/51 C23C 4/00-6/00 24/00-30/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 4-231451 A (新日本製鐵株式会社) 1992. 08. 20, 要約 (ファミリーなし)	7, 8, 11 9-11 1-6, 12-29
Y	JP 7-316831 A (株式会社海水化学研究所) 1995. 12. 05, 要約, 特許請求の範囲 &EP 684322 A2 &US 5629251 A	9-11
X A	JP 11-264083 A (株式会社東芝) 1999. 09. 28, 全文 &US 6194083 B1	11, 20, 29 1-10, 12-19, 21-28
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
18. 06. 2004	06.07.2004	
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4 T 8825
日本国特許庁 (ISA/JP)	大橋 賢一	
郵便番号100-8915	電話番号 03-3581-1101	内線 6791
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		